

Jerzy Mokrzan

**BADANIA ASOCJACJI DWUAZOAMINOBEENZENU W ROZPUSZCZALNIKACH
ORGANICZNYCH**



Rps 1289

Praca doktorska

Praca niniejsza została wykonana
w Katedrze Chemii Fizycznej U.L.
w latach 1963 - 1965.

Promotor: Prof. dr M. Łaźniewski

kod 1966

100-

Janusz Kozłowski

BADANIA ASOCJACJI WYKONAWCZYCH W KOLEJNOŚCIACH



1269

Rps 1269

Wydawnictwo

Praca niniejsza została wykonana
w Zakładzie Chemii Fizycznej U.A.
w latach 1963 - 1965.
Promotor: Prof. dr B. Jakubowski

D172/66

Panu Profesorowi dr Mikołajowi Łaźniewskiemu
składam serdeczne podziękowanie za wskazanie
mi tematu, opiekę w czasie wykonywania części
eksperymentalnej oraz pomoc w interpretacji wyników.

S p i s t r e ś c i

C Z E Ś Ć I - R E F E R A T O W A

1. Charakterystyka wiązania wodorowego	str.	2
2. Energia wiązania wodorowego	"	8

C Z E Ś Ć II - D O Ś W I A D C Z A L N A

1. Wybór metody badań	"	18
2. Teoretyczne podstawy mikrokalorymetrii dynamicznej	"	19
3. Opis układu pomiarowego	"	22
4. Cechowanie termopar	"	26
5. Przygotowanie odczynników	"	28
6. Wykonanie pomiaru oraz przeliczenie krzywej doświadczalnej na warunki adiabatyczne	"	30
7. Analiza krzywej g/t/	"	34
8. Wyniki pomiarów	"	42
9. Omówienie wyników pracy	"	87
10. Streszczenie	"	93
11. Literatura	"	96

CZĘŚĆ PIERWSZA - REFERATOWA

1. Charakterystyka wiązania wodorowego

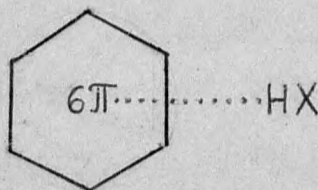
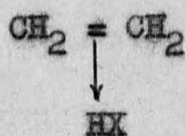
Asocjacja poprzez wiązanie wodorowe jest zjawiskiem któremu podlega wiele związków chemicznych. Przykładem mogą być kwasy karboksylowe, które w niezbyt wysokich temperaturach, we wszystkich stanach skupienia, jak i w roztworach występują w postaci dimerów, połączonych mostkiem wodorowym. Również cały szereg alkoholi, amidów, laktamów oraz związków posiadających znaczenie w procesach biologicznych, jak węglowodany, niektóre składniki białek i tłuszczów, tworzy asocjaty o budowie cyklicznej, bądź łańcuchowej, poprzez mostek wodorowy.

Mostkiem wodorowym przyjęto określać wiązanie, powstałe w wyniku specyficznego oddziaływania między atomem wodoru a dwoma innymi elektroujemnymi atomami, nie zaś z jednym, jak by to wynikało z jego wartościowości.

Latimer i Rodebusch [1] pierwsi dali ogólną interpretację tego zjawiska, przyjmując, że jądro wodoru może zgromadzić koło siebie nie jeden, lecz dwa elektrony od dwóch różnych atomów.

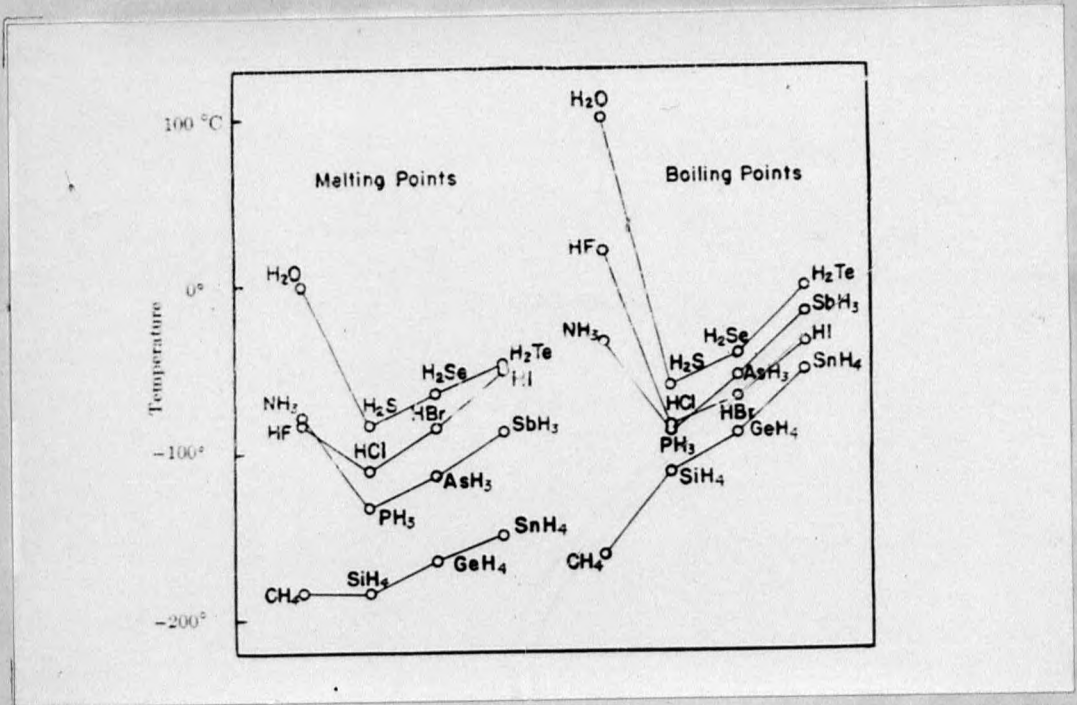
Spośród znanych obecnie typów wiązań wodorowych należy rozróżnić wiązania międzymolekularne, powstające między określonymi atomami różnych cząsteczek, lub cząsteczek tego samego rodzaju. Wymienione wiązania tworzą na przykład alkohole, amidy, kwasy karboksylowe, peptydy. Ten typ mostków wodorowych odgrywa znaczną rolę w tworzeniu łańcuchów polipeptydowych. Również bardzo ważne własności technologiczne syntetycznych włókien poliamidowych spowodowane są prawdopodobnie istnieniem licznych mostków wodoro-

wych. Często spotyka się wiązania wodorowe wewnątrzcząsteczkowe, nazywane także chelatowymi, których obecność stwierdzono w widmie podczerwieni [2] [3]. Przykładem związków tworzących wiązania chelatowe mogą być: aldehyd salicylowy, acetyloaceton i o-fluorofenol [4] [5]. Od niedawna przyjmuje się istnienie mostka wodorowego także w bardzo silnie polaryzujących się układach z elektronami π , na przykład w układach silnie nienasyconych albo aromatycznych [6].



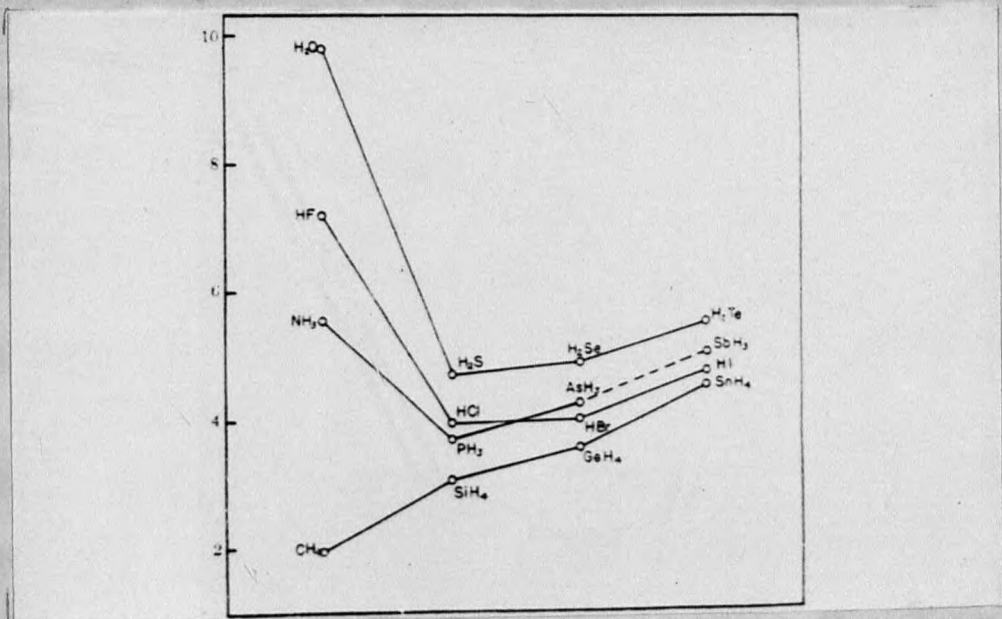
Międzymolekularne wiązanie wodorowe wywiera poważny wpływ na pewne własności fizykochemiczne związków, jak temperatura topnienia, temperatura wrzenia, prężność pary, ciepło parowania, ciepło rozpuszczania i gęstość pary. Wydaje się, że mostki wodorowe wywierają również wpływ na rozpuszczalność [7]. Wpływ wiązania wodorowego na niektóre własności fizykochemiczne można prześledzić na przykładzie temperatur topnienia i wrzenia kilku związków chemicznych /rys. 1/.

Jak łatwo zauważyć fluorowodór ma znacznie wyższą temperaturę topnienia i wrzenia od chlorowodoru, woda od siarkowodoru, amoniak od fosforowodoru, choć położenie w układzie okresowym pierwiastków tworzących te połączenia z wodorem wskazywałoby, że powinno być odwrotnie.



Rys. 1. Wpływ wiązań wodorowych na temperaturę wrzenia oraz topnienia - według Paulinga [8].

Anomalia te są jeszcze wyraźniejsze w wypadku ciepła parowania.



Rys. 2. Wpływ mostka wodorowego na ciepło parowania [8].

Fluorowódór, który daje silne wiązanie wodorowe, posiada ciepło parowania prawie dwa razy większe niż chlorowódór. Natomiast różnica między chlorowodorem i bromowodorem jest nieznaczna. Ogólnie, zdolność tworzenia wiązań wodorowych u atomów pierwiastków należących do tej samej grupy układu okresowego, w wypadku fluoru, chloru, bromu, czy tlenu i siarki, zanika wraz z rozbudową ich powłoki elektronowej. Połączenia fluoru, tlenu, azotu dają silne wiązania wodorowe, podczas kiedy związki chloru, siarki i fosforu tworzą wiązania słabe.

Bliższe wyjaśnienie tego zjawiska można znaleźć analizując odległości jąder dwóch związanych mostkiem wodorowym atomów X,Y współuczestniczących w wiązaniu wodorowym.

Przez długość wiązania wodorowego rozumiemy odległość L między atomem X związanym z wodorem, a drugim atomem Y, współuczestniczącym w wiązaniu:

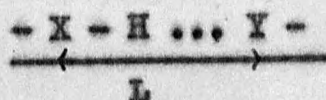


Tabela 1

Odległości jąder dwóch związanych mostkiem wodorowym atomów X i Y według Briegleb'a [6].

Typ wiązania	Długość wiązania w Å
X - H.....Y	-
F - H.....F	2,5
Cl - H....Cl	3,89
O - H.....O	2,5 - 2,8
N - H.....N	3,2 - 3,4
O - H.....O=C	2,7 - 2,8
N - H.....O=C	2,7 - 3

Jest rzeczą charakterystyczną, że odległości te są znacznie mniejsze, niż suma odległości jąder X,H i promieni oddziaływania H oraz Y, a nawet mniejsze niż sumy promieni atomów X i Y.

W przypadku kwasu octowego mamy odległość - O - H....O - około 2,76 Å, a suma odległości jąder i suma promieni oddziaływania atomów H i O wynosi około 3,5 Å [7].

Na skutek tego zmniejszenia odległości proton musi wnikać wprost w powłokę elektronową atomu Y. Tworzenie mostków wodorowych według Müllera [7] jest specyficzne dla protonu i spowodowane jego silnym powinowactwem do elektronów, znajdujących się w atomach o małych rozmiarach. W związku z tym najczęstszymi partnerami atomu wodoru w wiązaniu wodorowym są atomy fluoru, tlenu i azotu. Znacznie słabsze oddziaływanie w mostku wodorowym dają atomy chloru i siarki. Niektórzy autorzy, jak na przykład Coulson [9], próbują wyjaśniać przyczyny powstawania wiązań wodorowych oddziaływaniem elektrostatycznym. Inni autorzy natomiast przypisują wiązaniu wodorowemu w znacznej mierze charakter kowalencyjny, tłumacząc jego właściwości w oparciu o kwantowo-mechaniczny rezonans różnorodnych postaci granicznych odpowiednich cząsteczek.

Gillette i Sherman [10] analizując widmo alkoholi będących w stanie ciekłym zauważyli, że linie Ramana, odpowiadające częstości drgań grupy OH, ulegają rozmyciu. Podobne zjawisko zauważono w przypadku kwasów karboksylowych, które jak wiadomo występują w postaci dimerów. Według Onsagera w asocjacji dwóch cząsteczek alkoholi z punktu widzenia mechaniki kwantowej, może występować zjawisko rezonansu. Gordy ze współpracownikami [11] wykazali, że przesunięcie częstotliwości charakterystycznych drgań w podczerwieni grupy OD deuterometanolu w różnych rozpuszczalnikach, poza

nielicznymi wyjątkami, jest prawie liniową funkcją zasadowości rozpuszczalnika, wyrażonej w jednostkach pK. Khun [12] badając właściwości wiązań wodorowych utworzonych z par: akceptor-donor protonu, na przykładzie alkoholi i fenoli w rozpuszczalnikach obojętnych, wskazuje, że jest ono tym silniejsze im donor posiada charakter bardziej kwasowy, a akceptor bardziej zasadowy. Lüttke i Mecke [13] a także i Szrigorin [14] [15] wykazali, że wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, w przypadkach gdy nie ma przeszkód przestrzennych, mają w pewnej mierze naturę kowalencyjną i wtedy są one sprzężone z π elektronowym systemem cząsteczki.

Doskonalenie metod badawczych pozwoliło na zgromadzenie materiału eksperymentalnego, który dostarczył nowych argumentów wskazujących, że wiązanie wodorowe powstaje głównie na skutek przyciągania dipolowego odpowiednich cząsteczek. Przyciągające się ładunki muszą przede wszystkim zbliżyć się dostatecznie do siebie, aby wiązanie mogło powstać. Powoduje to wprawdzie zwiększenie odległości atomów X H w asocjacie w porównaniu z postacią monomeryczną, nie na tyle jednak, ażeby proton znajdował się dokładnie pośrodku między atomem X i Y, jak zakłada teoria rezonansu. Zróżnicowane powinowactwo atomów X i Y do protonu „powoduje ogólnie przesunięcie protonu od X do Y, aż do wnikięcia w jego powłokę elektronową” [7]. Zgodnie z tym wiązanie wodorowe ma w ogólności charakter elektrostatyczny, często jednak uzupełniają je efekty mezomeryczne /rezonansowe/.

2. Energia wiązania wodorowego

W procesie powstawania wiązań wodorowych ustala się stan równowagi chemicznej między formą monomeryczną a zasocjowaną. Ilościowo obie formy określa się stałą równowagi. Stała równowagi procesu asocjacji obliczana jest na podstawie danych uzyskiwanych z pomiarów różnych wielkości fizykochemicznych, wykazujących pewne zmiany w stosunku do postaci monomerycznej związku.

Zmiany własności fizykochemicznych, wywołane obecnością międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, były początkowo badane klasycznymi metodami opartymi na pomiarze gęstości pary, współczynnika podziału oraz na pomiarze podwyższenia temperatury wrzenia lub obniżenia temperatury krzepnięcia roztworu.

Szybki rozwój spektroskopii wprowadza nowe metody badań pozwalające mierzyć wielkości charakterystyczne dla wszystkich typów wiązań wodorowych. Należą do nich badania spektroskopowe, w podczerwonej części widma, w widmie Ramana i rzadziej stosowane badania w ultrafiolecie. Stosunkowo najmłodszą z metod badań jest metoda magnetycznego rezonansu jądrowego.

Stała równowagi procesu asocjacji w stanie gazowym może być wyznaczona na podstawie pomiarów zmian gęstości pary wraz ze zmianą temperatury. Analiza otrzymanych danych wymaga założenia, dopuszczającego istnienie w parze obok monomeru, tylko jednego typu asocjatu. Omawianie wyników bez wspomnianego założenia powoduje zwiększenie ilości wzajemnie powiązanych stałych równowagi, co może prowadzić do niejednoznacznej interpretacji danych. Pomiar zmian temperatury wrzenia i krzepnięcia roztworu w zależności od zmian stężenia dostarcza danych, na podstawie których

można obliczyć stałą równowagi, o ile w badanym procesie asocjacji powstaje jeden tylko rodzaj asocjatu. Znaczne zmniejszenie dokładności pomiarów temperatury wrzenia powodują substancje o dużej lotności.

Wielkością pozwalającą w licznych przypadkach określić wartość stałej równowagi procesu asocjacji jest współczynnik podziału. Pomiar współczynnika podziału związany jest z oznaczeniem stężenia substancji asocjującej w obu warstwach niemieszających się cieczy. Pomiaru wykonywane tą metodą obarczone są pewnymi błędami ponieważ w rzeczywistości ciecze wykazują jednak nieznaczną wzajemną rozpuszczalność.

Spektrofotometryczne badania w podczerwonej, lub ultrafioletowej części widma pozwalają wnioskować na podstawie intensywności określonych pasm absorpcyjnych o stężeniu asocjatu i monomeru. Wyniki mogą być obarczone poważnymi błędami. Stężenie monomeru na przykład określa się na podstawie intensywności pasma drgań wolnej grupy funkcyjnej, nie związanej w mostku wodorowym. Występuje ona jednak w rzeczywistości nie tylko w monomerze, ale także i w końcowych członach łańcuchowych dimerów i multimerów. Oprócz wyżej wspomnianej trudności, badania w ultrafiolecie i w widmie Ramana ograniczone są zakresem stężeń, w których można prowadzić pomiary. Badania w widmie Ramana przeprowadza się dla roztworów o stosunkowo dużych stężeniach. Pomiarów w ultrafioletowej części widma dokonuje się wówczas, kiedy w roztworze występuje nieduża ilość różnych asocjatu by uniknąć pokrywania się ich pasm z pasmami monomerów.

Trudności eksperymentalne i błędy, jakie popełnia się interpretując otrzymane dane, powodują, że obliczone wartości stałych

równowagi różnią się często między sobą, zależnie od stosowanej metody, więcej niż o rząd wielkości. Przykładem mogą być zawarte w tabeli 2 stałe równowagi reakcji rozpadu dimeru kwasu benzo-esowego w benzenie, wyznaczone w różnych temperaturach, wyrażone w jednostkach $pK / pK_{mon.} = - \log K_{mon.} /$. Stałe monomeryzacji w tabeli 2 obliczone są przez różnych autorów posługujących się w pomiarach odmiennymi metodami badań.

Tabela 2

Stałe monomeryzacji kwasu benzo-esowego w benzenie

temperatura	5,5°C	25°C	30°	80°C
wartości pK	3,16 [16]	2,82 [18]	2,73 [19]	1,84 [21]
	4,27 [17]	3,84 [17]	3,73 [20]	2,89 [17]

Hunter [22] w 1937 r. oraz White i Kilpatrick [23] w 1955 r. na podstawie przeprowadzonych pomiarów krioskopowych dochodzą do wniosku, że dwuazobenzon, który jest również obiektem badań w mojej pracy, tworzy w benzenie dimery. Wymienieni badacze sugerują, że dwuazobenzon tworzy poprzez wiązanie wodorowe dimery o strukturze cyklicznej. Według nich stała równowagi procesu asocjacji w benzenie wynosi 0,52 - 0,54 kg · mol⁻¹. L.K. Dyll [24] badając w podczerwieni zachowanie się roztworu dwuazobenzonu w czterochloroetylenie potwierdza istnienie dimerów tego związku. Podana przez niego wartość stałej asocjacji dla stężeń nie mniejszych niż 0,08 mol · l⁻¹ wynosi 1,2 ± 0,2 l · mol⁻¹.

Znajomość wartości stałych równowagi monomer-dimer pozwala wnioskować o energetyce wiązania wodorowego.

Przez energię wiązania wodorowego rozumiemy ilość ciepła wyrażoną w kaloriach, jaka wydzieliła się podczas powstawania jednego mola wiązań wodorowych. Wartość energii wiązania wodorowego oblicza się na podstawie równania izochory van't Hoffa, które jak wiadomo, pozwala określić ciepło towarzyszące procesowi chemicznemu, jeżeli znane są wartości stałych równowagi reakcji w dwóch różnych temperaturach. Różnice między wartościami stałej równowagi powodują, że wartości entalpii wiązania wodorowego, obliczone na podstawie tych stałych, wykazują rozbieżności. Wartości entalpii wiązania wodorowego, jakie podają różni autorzy stosujący w swoich badaniach niektóre ze wspomnianych metod, przedstawiają się jak następuje.

Tabela 3

Wartości entalpii dimeryzacji kilku kwasów karboksylowych, uzyskane na drodze pomiaru gęstości pary.

Wzór chemiczny	$-\Delta H \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}} \right]$	literatura
HCOOH	14,1	[25]
CH ₃ COOH	15,0	[26]
CH ₃ COOH	16,4 ± 0,8	[27]
CH ₃ COOH	13,8 ± 0,1	[28]
C ₂ H ₅ COOH	18,5 ± 0,2	[29]
C ₂ H ₅ COOH	15,2 ± 0,2	[30]
C ₃ H ₇ COOH	13,9 ± 0,2	[31]
C ₆ H ₁₃ COOH	13,4 ± 0,7	[31]

Tabela 4

Wartości entalpii wiązania wodorowego kilku amin, obliczone na podstawie stałych równowagi oznaczonych z pomiaru prężności pary.

Wzór chemiczny	temperatura/°C/	$-\Delta H \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}} \right]$	literatura
CH_3NH_2	20° - 130°	3,4	[32]
$/\text{CH}_3/2\text{NH}$	20° - 130°	3,1	[32]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	20° - 130°	3,6	[32]
$/\text{C}_2\text{H}_5/2\text{NH}$	20° - 130°	3,3	[32]
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	60° - 100°	5,8	[33]

Tabela 5

Entalpia dimeryzacji niektórych kwasów według Allen'a i Caldin'a [20] uzyskana na drodze pomiarów ebulioskopowych w benzenie.

Wzór chemiczny	$-\Delta H \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}} \right]$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$8,04 \pm 0,4$
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	$8,75 \pm 0,4$
$p\text{-CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	$8,75 \pm 0,4$
$m\text{-J-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	$8,88 \pm 0,5$
$o\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	$8,6 \pm 0,3$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-COOH}$	$9,1 \pm 0,4$

E.N. Lassetre i R.G. Dickinson [34] stosują porównawczą metodę pomiaru obniżenia prężności pary nad roztworem dla układu fenol-benzen. Znaleziona przez nich wartość entalpii dimeryzacji fenolu w benzenie wynosi $2,4 \pm 0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Tabela 6

Wartości energii wiązania wodorowego przytoczone na podstawie literatury przez Müllera [7].

Wzór chemiczny	$-\Delta H \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
H-COOH	7,1
C ₂ H ₅ COOH	8,0
HCN	3,3
CH ₃ CONH ₂	1,1

A. Hendrixson [35] dokonując w różnych temperaturach pomiarów współczynnika podziału kwasu benzoesowego w układach woda-benzen i woda-chloroform, znalazł wartość entalpii dimeryzacji w benzenie $8,71 \text{ kcal.mol}^{-1}$, w chloroformie $8,35 \text{ kcal mol}^{-1}$. Pomiar współczynnika podziału kwasu salicylowego w tych samych układach daje wartość entalpii w benzenie $5,63 \text{ kcal mol}^{-1}$, w chloroformie $7,68 \text{ kcal mol}^{-1}$.

W celu zilustrowania wpływu rozpuszczalnika na wartość energii dimeryzacji przytoczę za G. Allenem i E. Caldinem [20] kilka wartości entalpii uzyskanych przez M. Davies'a i E. Moelwyn-Hughes'a dla kwasu octowego, na drodze pomiarów współczynnika podziału.

Tabela 7

Zależność energii dimeryzacji kwasu octowego od własności dielektrycznych rozpuszczalnika podana przez E. Moelwyn-Hughes'a.

Rozpuszczalnik	$\Delta H \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}} \right]$	stała dielektryczna w temp. 25°C
stan gazowy	14,5	1
C_6H_{14}	9,0	1,87
C_6H_6	8,2	2,25
CCl_4	7,8	2,22
CS_2	7,05	2,60
C_6H_5Cl	5,0	6,37
$C_6H_5NO_2$	6,25	33,1

E. Moelwyn-Hughes [37] wykazał, że obowiązuje liniowa zależność pomiędzy energią dimeryzacji zachodzącej w roztworze, a funkcją $1-1/T/D$ określającą zależność stałej dielektrycznej rozpuszczalnika od temperatury. Do wyznaczenia temperaturowej zależności stałej dielektrycznej E. Moelwyn-Hughes posłużył się równaniem Abegg'a [36]

$$D = D_0 \cdot e^{-1/T}$$

Jeżeli wiązanie wodorowe między dwoma cząsteczkami powstaje w wyniku oddziaływania elektrostatycznego, to standartowy wzrost energii swobodnej, towarzyszący dysocjacji dimeru w roztworze rozcieńczonym, jest dany przez wyrażenie:

$$\Delta G_c^0 = \Delta G_g^0 / D$$

ΔG^0 - jest standartowym przyrostem energii swobodnej

g - dotyczy fazy gazowej

c - dotyczy roztworu rozcieńczonego

D - określa stałą dielektryczną rozpuszczalnika.

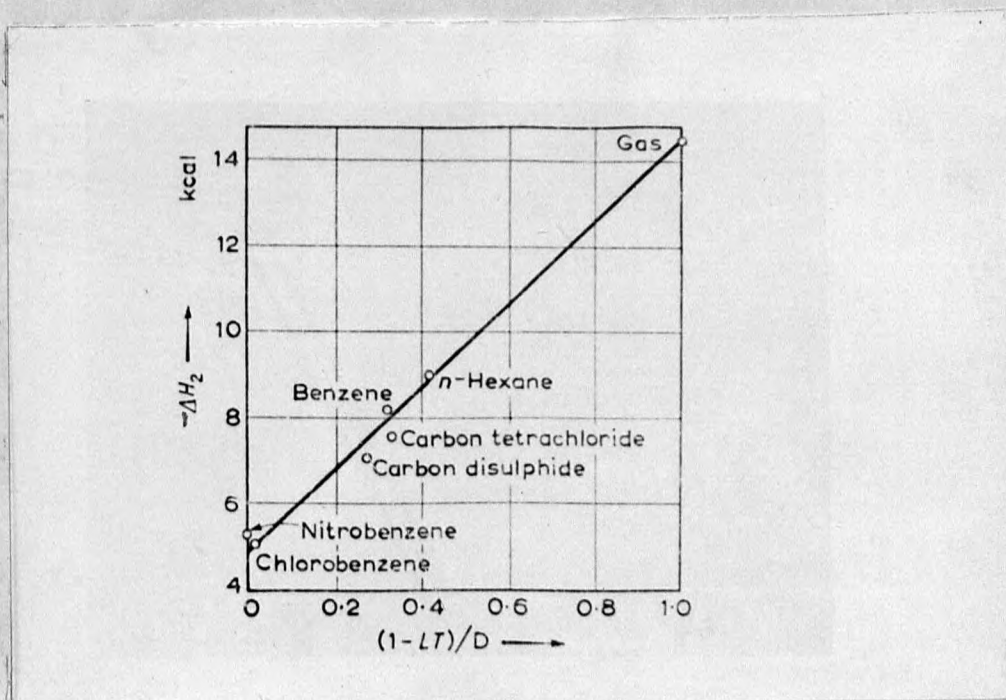
Stosując następnie równanie Kelwina-Helmholtza na wzrost zawartości cieplnej otrzymał zależność:

$$\Delta H_c^0 = [(1 - LT) / D] \Delta H_g^0$$

w którym L jest stałą Abegg'a określoną przez zależność

$$D = D_0 \cdot e^{-LT}.$$

Moelwyn-Hughes posługując się danymi eksperymentalnymi M.M. Davies'a, P. Jones'a, D. Patnaik'a i swoimi [37], wykazał na przykładzie kwasu octowego, że obowiązuje liniowa zależność pomiędzy ΔH_c^0 a funkcją $1-LT/D$ /rys. 3/.



Rys. 3. Zależność entalpii dimeryzacji kwasu octowego od funkcji $1-LT/D$.

H. Badger i J. Bouer [38] oraz M. Davies [39] ustalają przybliżone empiryczne reguły pozwalające obliczyć wartość entalpii wiązania wodorowego, na podstawie danych spektroskopowych, bez uciekania się do równania izochory van't Hoffa.

$$\Delta H = - K \frac{V_1 - V_2}{V_1} \text{ kcal. mol}^{-1} \text{ /Badger i Bouer/}$$

$$\Delta H = - 113 \frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ /Davies/}$$

V_1 - charakterystyczna częstość pasma absorpcyjnego dla wolnych grup hydroksylowych.

V_2 - charakterystyczna częstość pasma absorpcyjnego dla związanych mostkiem wodorowym grup hydroksylowych.

K - stała empiryczna.

Tabela 8

Entalpia wiązań wodorowych między dioksanem a substancjami wymienionymi w tabeli, obliczona z równania izochory van't Hoffa i na podstawie reguły M. Daviesa. Dane według Lindberga [40].

Substancja	$-\Delta H_1 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$	$-\Delta H_2 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
n-butanol	-	1,8-
2-metoksyetanol	2,0	2,5
alkohol benzylowy	2,1	2,5
benzaldehyd	2,6	2,9
fenol	4,0	4,2
gwajakol	3,1	3,3
eugenol	-	3,3
acetogwajakol	3,8	4,1
wanilina	3,6	4,1
2,6, dimetoksyfenol	0,3	3,3
kwas benzoesowy /dimer/	10,1	-

R. Herman i R. Hofstadter [41]/[42] przeprowadzając pomiary spektroskopowe, wyznaczyli stałe równowagi w różnych temperaturach dla CH_3COOD w fazie gazowej. Wartość entalpii dimeryzacji obliczona na podstawie tych stałych wynosi $15,9 \pm 0,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Jak wynika z szeregu przedstawionych pozycji literaturo-
wych, energia wiązania wodorowego zależna jest nie tylko od ro-
dzaju atomów uczestniczących w tym wiązaniu, ale zależy również
w znacznej mierze od warunków środowiska w którym to wiązanie
dochodzi do skutku.

CZĘŚĆ DRUGA - DOŚWIADCZALNA

1. Wybór metody badań

Jak wynika z przeglądu literatury, wielu autorów poświęciło swe prace badaniom nad wiązaniem wodorowym. Wyniki tych badań wskazują, że proces asocjacji poprzez wiązanie wodorowe przebiega z wytworzeniem stanu równowagi. Szczególnie dużo uwagi poświęcono procesowi dimeryzacji, który był badany na przykładzie różnych obiektów, przy zastosowaniu rozmaitych metod badań. Najczęściej stosowanymi metodami są: badania spektroskopowe w podczerwieni, pomiar prężności pary, kriometria, ebuliometria, pomiar współczynnika podziału i rezonans jądrowy. Jak już wspomniano, wszystkie wymienione metody badań umożliwiają pomiar wielkości fizycznych, na podstawie których możliwe jest obliczenie stałej równowagi monomer - dimer. Jednak nie dają one możliwości prześledzenia procesu dimeryzacji w sposób ciągły, jak również nie pozwalają na bezpośredni pomiar ciepła dimeryzacji.

Badając proces dimeryzacji dwuazoaminobenzenu posłużyłem się metodą mikrokalorymetrii dynamicznej. O wyborze tej właśnie metody badań zdecydowały rezultaty uzyskane przez M. Łaźniewskiego i T. Jankowskiego [43], którzy zastosowali ją w badaniach nad dimeryzacją kaprolaktamu. Metoda mikrokalorymetrii dynamicznej pozwala prześledzić w sposób ciągły kinetykę procesu termicznego, dostarczając danych dotyczących energetyki badanego zjawiska.

2. Teoretyczne podstawy mikrokalorimetrii dynamicznej

Mikrokalorimetria dynamiczna była zaproponowana do pomiarów efektów cieplnych stałych w czasie przez W. Świętosławskiego i J. Salcewicza [44]. Jej rozwój jest związany z pracami M. ZańIEWSKIEGO [45], który początkowo rozszerza zakres jej stosowania na efekty zmienne w czasie, aby ostatecznie nadać jej formę przystosowaną specjalnie do studiów kinetycznych.

Dynamiczny charakter wyrównywania się temperatury kalorymetru w izotermicznym otoczeniu nie pozwala zaliczyć tej metody ani do metod izotermicznych ani adiabatycznych. W metodzie tej kalorymetr otoczony jest ściankami izotermicznej osłony, względem której mierzy się zmiany temperatury kalorymetru. Jeżeli w kalorymetrze nie zachodzi żaden proces termiczny, to szybkość wyrównywania się temperatury kalorymetru do temperatury osłony definiowana jest równaniem różniczkowym Newtona.

$$\frac{df}{dt} = - \beta f/t/ \dots\dots\dots /1/$$

gdzie $f/t/$ określa temperaturę kalorymetru w czasie t , mierzona w stosunku do temperatury ścianek izotermicznej osłony kalorymetru.

β jest stałą szybkości wyrównywania się temperatury kalorymetru. Całkując równanie /1/ otrzymuje się postać równania /2/

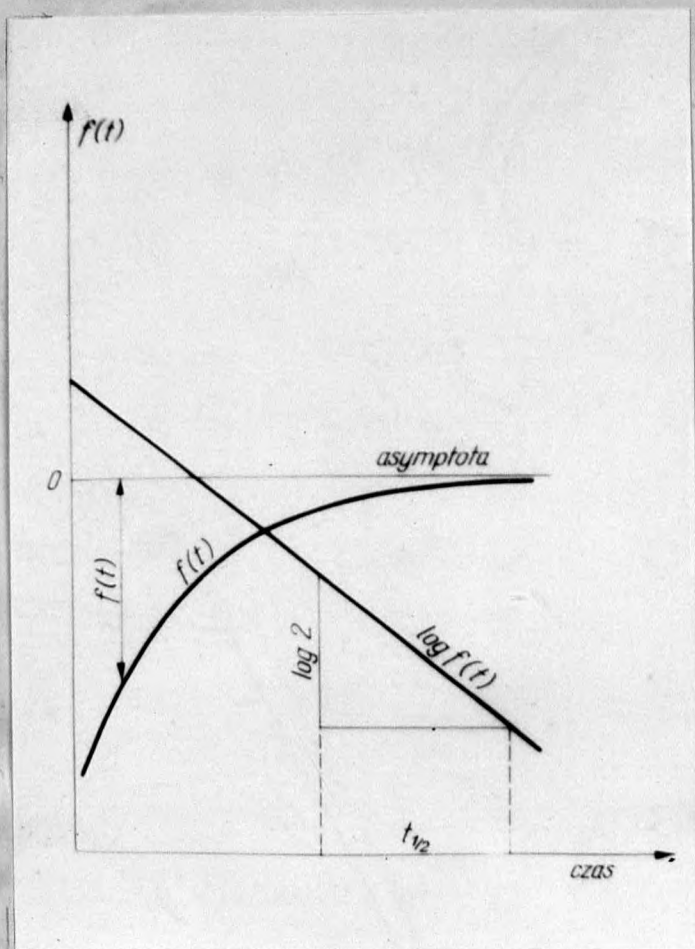
$$f/t/ = f_0 \cdot e^{-\beta t} \dots\dots\dots /2/$$

f_0 - oznacza temperaturę kalorymetru w czasie $t=0$, tj. w momencie rozpoczęcia obserwacji. Po czasie t_1 , w którym

początkowa różnica temperatury między kalorymetrem a ściankami osłony zmaleje do połowy, równanie /2/ można przedstawić w postaci /3/

$$\ln 2 = \beta \frac{t_1}{2} \dots\dots\dots /3/$$

Czas t_1 będzie w dalszym ciągu nazywany półokresem stygnięcia kalorymetru. Przebieg zależności logarytmu różnicy temperatur między kalorymetrem a ściankami izotermicznej osłony, jako funkcji czasu, jest prostoliniowy, co przedstawia rysunek 4.



Rys. 4. Przebieg krzywej stygnięcia.

Z nachylenia prostej $\log f/t$ można graficznie, w dobrze znany sposób, znaleźć wartość półokresu stygnięcia t_1 . Stałą β charak-

teryzująca, warunki wymiany ciepłej oblicza się wówczas z równania /3/. W przypadku, gdy w kalorymetrze zachodzi jakiś proces termiczny, którego przebieg w czasie określony jest funkcją $g/t/$, pochodna tej funkcji $g/t/$, wyraża w każdej chwili szybkość tego procesu. Szybkość wyrównywania się temperatury kalorymetru z izotermicznymi ściankami osłony można wtedy przedstawić równaniem /4/

$$\frac{df/t/}{dt} = -\beta f/t/ + \frac{dg/t/}{dt} \dots\dots\dots /4/$$

Po scałkowaniu powyższego równania otrzymuje się funkcję $g/t/$, która charakteryzuje przebieg badanego procesu termicznego.

$$g/t/ = f/t/ + \beta \int_0^t f/t/ \cdot dt + f_0 + g_0 \dots\dots\dots /5/$$

$f/t/$ określa wartość temperatury kalorymetru w czasie t , mierzoną w stosunku do temperatury ścianek osłony.

Wyrażenie $\beta \int_0^t f/t/ dt$ określa ilościowo zmiany temperatury kalorymetru wywołane wyłącznie wymianą ciepłą z izotermiczną osłoną.

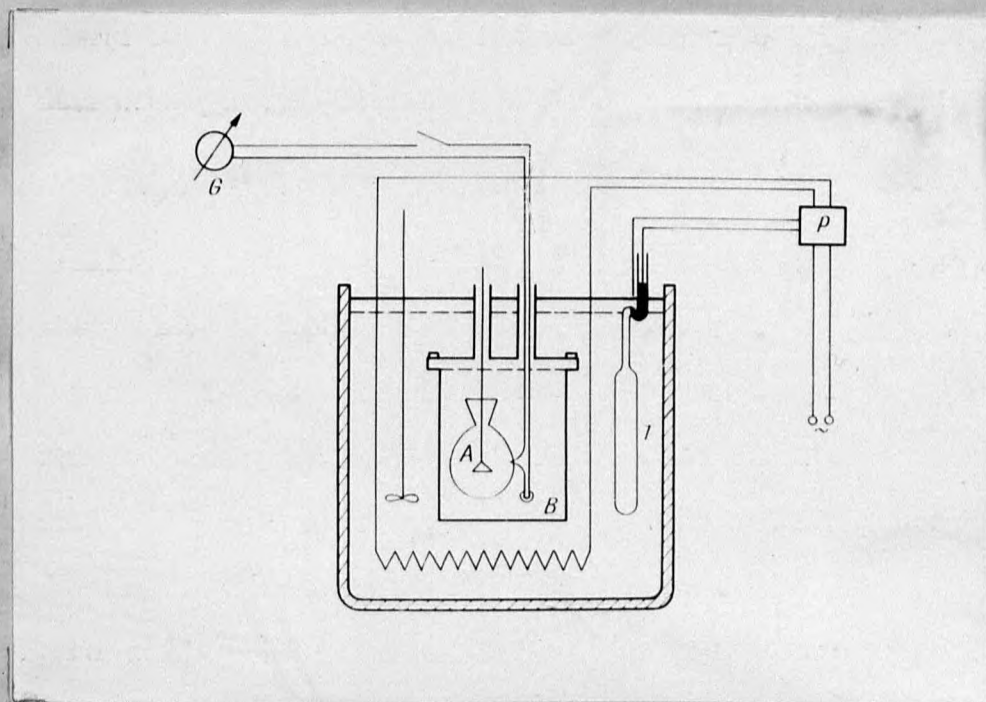
f_0 - jest stałą całkowania, która oznacza różnicę temperatur między kalorymetrem a osłoną w czasie $t=0$.

g_0 - stała całkowania dotycząca badanego procesu termicznego, która w naszym przypadku redukuje się do zera.

Równanie /5/ pozwala z przebiegu krzywej eksperymentalnej $f/t/$ obliczyć przebieg krzywej $g/t/$.

3. Opis układu pomiarowego

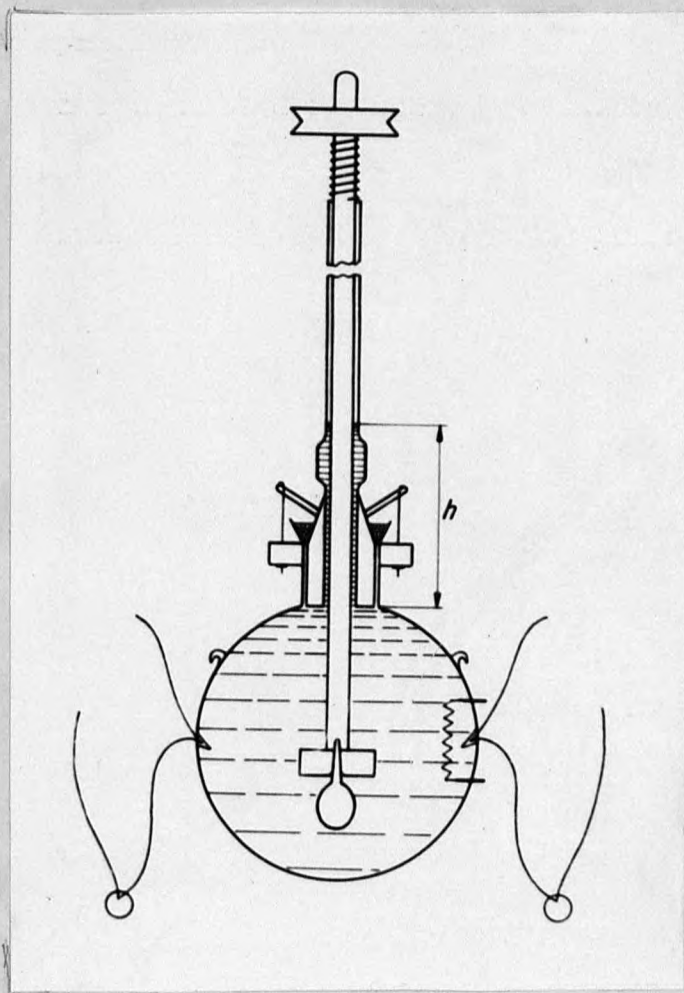
Schemat aparatury stosowanej do pomiarów efektów cieplnych metodą mikrokalorymetrii dynamicznej przedstawiony jest na rysunku 2. A oznacza kalorymetr, B- osłonę kalorymetru, G-galwanometr, P-przełącznik prądu, T- termoregulator toluenowo-rtęciowy.



Rys. 5. Schemat aparatury.

Kalorymetr A jest zawieszony na nylonowych nitkach wewnątrz metalowej osłony B, którą zamykamy hermetycznie i umieszczamy w termostacie. Zmiany temperatury kalorymetru rejestruje układ termopar, złożony z czterech ogniw miedź-konstantan, połączony z czułym galwanometrem. Szczegółową charakterystykę części aparatury i ich działanie podano niżej.

Kalorymetr



Rys. 6. Kalorymetr

Szklany kalorymetr w kształcie kuli, zamykany jest dobrze doszlifowanym korkiem szklanym. Wewnątrz korka znajduje się cylindryczny otwór, który w górnej części przedłużony jest szklaną rurką o tak dobranej długości, aby można było ją wyprowadzić na zewnątrz metalowej osłony kalorymetru. Cylindryczny otwór korka łącznie z przedłużającą go szklaną rurką stanowi przewodnicę miesządła kalorymetru. W odległości około 5 cm powyżej korka przewodnica miesządła jest nieco poszerzona, tworząc zbiornik o pojemności około 15 ml.

Srednica miesządła jest tak dobrana, aby między miesządłem

a jego prowadnicą była nieznaczna wolna przestrzeń kapilarna. W dolnej części mieszadła znajduje się urządzenie pozwalające na umocowanie ampułki z odważką badanej substancji. Na górną część mieszadła nałożona jest sprężyna z dwoma podkładkami metalowymi i kółkiem transmisyjnym poruszającym mieszadło. Dolna część sprężyny poprzez metalową podkładkę opiera się o krawędź szklanej prowadnicy. Górna część sprężyny opiera się o kółko transmisyjne zamocowane na końcu mieszadła. Dzięki takiemu rozwiązaniu dolna część mieszadła z przymocowaną ampulką może być ustawiona w odpowiedniej odległości od dna kalorymetru. Mieszadło poza ruchem obrotowym posiada możliwość poruszania się w kierunku pionowym, w dół i w górę, co w odpowiednim momencie pozwala rozbić ampulkę o dno kalorymetru.

Nieduża objętość rozpuszczalnika w zbiorniku znajdującym się na prowadnicy mieszadła pozwala na samoczynne uzupełnienie rozpuszczalnika w kalorymetrze po stłuczeniu ampułki. Opisana konstrukcja korka umożliwia całkowite wypełnienie kalorymetru rozpuszczalnikiem z wyłączeniem fazy gazowej. Jak wykazało doświadczenie kapilarna przestrzeń między mieszadłem a jego prowadnicą wypełnioną rozpuszczalnikiem jest wystarczającym zamknięciem uniemożliwiającym parowanie rozpuszczalnika. Mała platynowa grzałka wtopiona w ściankę kalorymetru służy w razie potrzeby do jego ogrzewania. W czterech wgłębieniach w ścianie kalorymetru znajdują się zatopione parafiną spoiny termopar. Cztery przeciwległe spoiny termopar są zatopione w małych aluminiowych bloczkach o średnicy około 1 cm. Objętość stosowanego kalorymetru wynosi $267,44 \text{ cm}^3$.

Ośłona kalorymetru

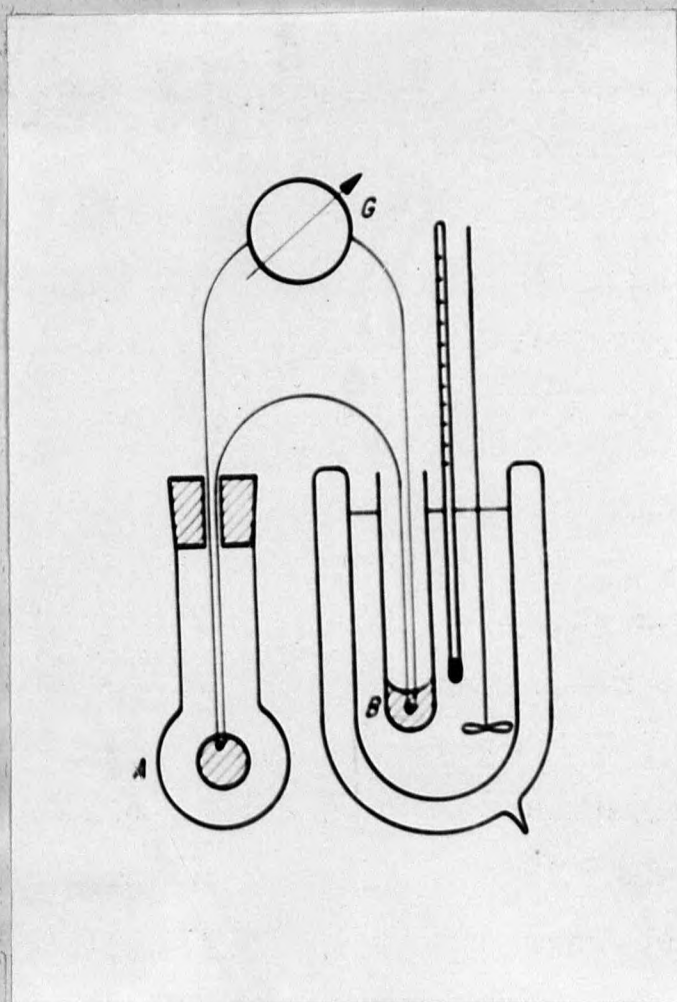
Kalorymetr jest zawieszony w hermetycznie zamkniętej osłonie wykonanej z blachy mosiężnej w kształcie walca o pojemności około 10 litrów. Wieko osłony ma trzy kominki stanowiące wyprowadzenie dla mieszadła kalorymetru, przewodów termopar oraz przewodów grzałki kalorymetru. Przewody termopar połączone są z czułym galwanometrem poprzez klucz zatyczkowy wykonany z miedzi elektrolitycznej. Końcówki termopar zatopione w bloczkach zwisają swobodnie w osłonie kalorymetru. Bloczki te o niewielkim okresie stygnięcia osiągają szybko temperaturę asymptotyczną. Skutkiem ich bezwładności termicznej drobne wahania temperatury termostatu ulegają stłumieniu, tak, że osiągnięta przez nie temperatura asymptotyczna nie podąża za zmianami temperatury termostatu i jest temperaturą odniesienia w omawianym układzie pomiarowym [45].

Termostat

Termostat wodny o pojemności 100 l wyposażony jest w mieszadło poruszane turbinką wodną oraz w system ogrzewania składający się z dwóch niezależnie od siebie działających obwodów grzejnych. Natężenie prądu w jednym obwodzie grzejnym jest tak dobrane, aby temperatura wody w termostacie bardzo wolno opadała. Stałość temperatury wody w termostacie uzyskuje się przez włączenie drugiego układu grzejnego połączonego z termoregulatorem toluenowo-rtęciowym i lampowym przekaźnikiem prądu. Wahania temperatury termostatu nie przekraczają $0,002^{\circ}\text{C}$.

4. Cechowanie termopar

Cechowanie układu termoelektrycznego przeprowadza się w odpowiednio przystosowanym do tego celu naczyniu Dewara, które przedstawione na rysunku 7.



Rys. 7. Schemat urządzenia do cechowania termopar.

Cztery spojenia termopar, zatopione w bloczku aluminiowym umieszcza się w naczyniu A.

Cztery przeciwległe spoiny są zatopione w niewielkiej ilości parafiny na dnie cienkościennej probówki B. Probówkę umieszcza się w naczyniu Dewara, które napełnione jest wodą o temperaturze nieco różnej od temperatury termostatu. Naczynie Dewara wyposażone jest w mieszadło, poruszane silniczkiem elektrycznym o stałych obrotach, małą grzałką o niewielkiej mocy zasilaną akumulatorem oraz termometr Beckmana uprzednio wycechowany na $\frac{dp}{dt}$ wody. Naczynie Dewara łącznie z przymocowanym do niego naczyniem A umieszcza się w termostacie. Gdy spoiny termopar w naczyniu A uzyskają temperaturę termostatu, wtedy temperaturę spoin w probówce B zmienia się skokami, przez odpowiednie ogrzewanie wody w naczyniu Dewara. Po każdorazowym ogrzaniu notuje się wskazania termometru Beckmana oraz odpowiadające im wychylenia galwanometru w cm. skali. Zakres temperatury jest tak dobrany by obejmował całą skalę galwanometru.

Z otrzymanych danych sporządza się wykres, odkładając na osi rzędnych wskazania termometru Beckmana, a na osi odciętych wartości wychyleń galwanometru w cm. skali. Otrzymane punkty leżą na prostej, której nachylenie względem osi odciętych określa czułość układu pomiarowego /rys. 17 str. 95 /. Tak wyznaczona czułość termopar użytych przeze mnie do pomiarów kalorymetrycznych wynosi $0,005^{\circ}\text{C/cm}$.

Należy zwrócić uwagę, że warunki w jakich przeprowadza się cechowanie, są prawie identyczne z warunkami w których wykonywane są pomiary kalorymetryczne.

5. Przygotowanie odczynników

Dwuazoaminobenzen

Dwuazoaminobenzen otrzymano przez dwuazowanie i sprzęganie aniliny w sposób podany przez L. Gattermana i H. Wielanda [46]. Otrzymany produkt o barwie brunatno-żółtej poddano kilkakrotnej krystalizacji z alkoholu etylowego z dodatkiem węgla aktywowanego. Po odsączeniu otrzymano dobrze wykształcone złociste igły dwuazoaminobenzenu o punkcie topnienia 98°C . Dwuazoaminobenzen jest substancją łatwo rozpuszczalną w niżej podanych rozpuszczalnikach.

n-Heksan

n-Heksan dostarczony przez firmę angielską B.D.H. był czystości analitycznej. Sprawdzona temperatura wrzenia odpowiadała wartości podanej przez producenta i wynosiła $68,5^{\circ}\text{C}$ przy $p=750\text{ mm Hg}$.

Toluen

Toluen cz.d.a. wyprodukowany przez Zakłady Koksochemiczne „Hajduki” suszono bezwodnym siarczanem sodu, następnie destylowano na kolumnie rektyfikacyjnej, zbierając frakcję przeznaczoną do pomiarów kalorymetrycznych w temperaturze $109,8^{\circ} - 110^{\circ}\text{C}$ przy $p=746\text{ mm Hg}$.

Benzen

Benzen cz.d.a. produkcji Zakładów Koksochemicznych „Hajduki” poddano dodatkowo destylacji azeotropowej z alkoholem etylowym. Temperatura frakcji przeznaczonej do pomiarów wynosiła $79,5^{\circ} - 79,6^{\circ}\text{C}$ przy $p=748\text{ mm Hg}$.

Dwusiarczek węgla

Dwusiarczek węgla dostarczony przez Widzewską Fabrykę Włókien Sztucznych wytrząsano z rtęcią i bezwodnym siarczanem sodu, a następnie przedestylowano na kolumnie destylacyjnej, przeznaczając do pomiarów frakcję zebraną w temperaturze $45,6 - 45,7^{\circ}\text{C}$ przy $p=745 \text{ mm Hg}$.

Alkohole

Alkohol metylowy oczyszczano metodą Weigerta [47], która pozwala usunąć z metanolu ślady acetonu, aldehydu i amin.

Alkohol metylowy jak i alkohol etylowy odwadniano metodą Lunda i Bjerruma [48]. Frakcje przeznaczone do pomiarów kalorymetrycznych zebrano odpowiednio w temperaturach: alkohol metylowy $63,8^{\circ} - 64^{\circ}\text{C}$ przy $p=741 \text{ mm Hg}$, alkohol etylowy $77,7^{\circ} - 77,8^{\circ}\text{C}$ przy $p=744 \text{ mm Hg}$.

6. Wykonanie pomiaru oraz przeliczenie krzywej doświadczalnej na warunki adiabatyczne

Zatopioną cienkościenną ampulkę z odważką dwuazobenzenu przymocowuje się do nasady mieszadła. Kalorymetr napełniony rozpuszczalnikiem zamknięty jest szklanym korkiem z przewodnicą, w której umieszczone jest mieszadło. Przestrzeń kapilarna między mieszadłem a przewodnicą, jak już wspomniano, zawiera kilkanaście mililitrów rozpuszczalnika, co zabezpiecza kalorymetr przed efektem parowania. Tak przygotowany do pomiaru kalorymetr zostaje zawieszony w metalowej osłonie umieszczonej w termoscie o temperaturze 25°C . Pomiar rozpoczyna się w określonych warunkach termicznych układu kalorymetr-termostat, które wymagają osobnego omówienia.

Duże ujemne ciepło rozpuszczania dwuazobenzenu wywołuje w trakcie rozpuszczania odważki znaczną różnicę temperatur między kalorymetrem a termostatem. W związku z tym należy dobrać takie warunki termiczne układu pomiarowego, aby po zakończonym procesie rozpuszczania temperatura kalorymetru była jedynie nieznacznie niższa od temperatury termostatu. W tym celu ogrzewa się kalorymetr przy pomocy grzałki, wywołując przyrost temperatury nieco mniejszy niż spodziewane obniżenie temperatury kalorymetru, wywołane endotermicznym procesem rozpuszczania dwuazobenzenu. Po uzyskaniu żądanej różnicy temperatur między kalorymetrem a termostatem, rozbija się ampulkę z badaną substancją o dno kalorymetru i od tego momentu notowane są wskazania galwanometru w określonych odstępach czasu. Podczas rozpuszczania zawartość kalorymetru jest intensywnie mieszana.

Czas rozpuszczania odważki dwuazoaminobenzenu w zależności od jej wielkości i od rodzaju rozpuszczalnika wahał się w granicach od 0,5 - 1,5 minuty.

Wyniki doświadczenia uzyskane w pomiarze 1 przedstawione są w tab. 9.

Tabela 9

Wyniki pomiaru procesu termicznego, przebiegającego po rozpuszczeniu dwuazoaminobenzenu w n-heksanie.

$$\beta = 0,01575 \text{ min.}^{-1}$$

$t[\text{min}]$	$- f/t/ [^{\circ}\text{C}]$	$-\beta \int f/t/dt [^{\circ}\text{C}]$	$- g/t/ [^{\circ}\text{C}]$
0	+ 33,10	-	-
1	9,20	-	9,20
3	8,55	0,28	8,83
5	7,50	0,53	8,03
8	6,35	0,86	7,21
10	5,77	1,05	6,82
15	4,67	1,46	6,12
20	3,95	1,80	5,75
30	2,97	2,34	5,31
40	2,36	2,76	5,12
50	1,95	3,10	5,02
60	1,60	3,38	4,98
70	1,32	3,61	4,93
80	1,15	3,80	4,95
100	0,83	4,11	4,94
120	0,63	4,34	4,97
140	0,45	4,51	4,96
			as. = 4,94

Znak minus przy wartościach liczbowych w tabeli oznacza, że temperatura kalorymetru była niższa od temperatury termostatu.

W rubryce pierwszej podano czas wyrażony w minutach. Rubryka druga zawiera odczytane wartości temperatury kalorymetru, wyrażone w cm. skali galwanometru, nazywane dalej wartościami funkcji $f/t/$.

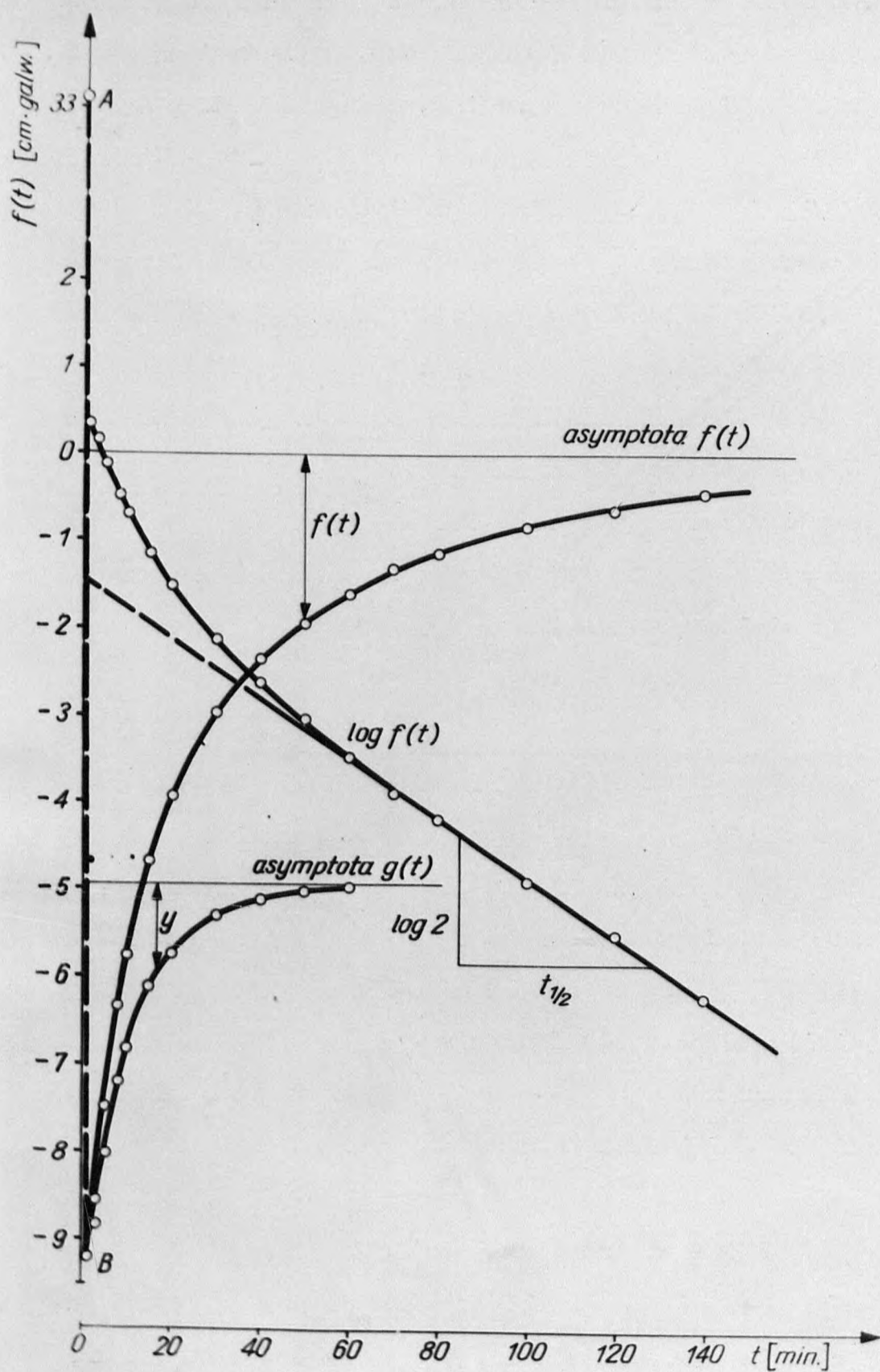
Odkładając na osi rzędnych wartości funkcji $f/t/$ z tabeli 9, a na osi odciętych czas, sporządzamy wykres /rys. 8/.

Gałąź krzywej $f/t/$ zawarta między punktami A i B, zaznaczona na wykresie linią przerywaną, przedstawia bieg temperatury kalorymetru związany z procesem rozpuszczania, który nie jest przedmiotem badań i dlatego w dalszym ciągu pracy będzie pominięty. Właściwą obserwację biegu temperatury kalorymetru rozpoczyna się zatem po zakończonym procesie rozpuszczania, to jest po upływie najwyżej 1,5 minuty od momentu rozbicia ampulki.

W związku z tym temperaturę kalorymetru w punkcie B można utożsamiać z f_0 /równanie 5/.

Jak już wiadomo, jeżeli w kalorymetrze nie zachodzi żaden proces termiczny, to krzywa opisująca wymianę ciepłą między kalorymetrem a izotermicznymi ściankami osłony, przedstawiona w półlogarytmicznym układzie współrzędnych, ma przebieg prostoliniowy. W omawianym pomiarze krzywa $\log f/t/$ w ciągu pierwszych 60 minut wykazuje wyraźne odchylenie od prostoliniowości co świadczy o tym, że po zakończeniu procesu rozpuszczania dwuazobenzenu, w roztworze przebiega jeszcze jakiś dodatkowy proces termiczny.

Krzywa $g/t/$ odpowiadająca temu procesowi obliczana jest z równania /5/. Wartość stałej stygnięcia znajduje się z prostoliniowego odcinka $\log f/t/$, zaś wartość całki $\int f/t/dt$ oblicza się graficznie. Rubryka 3 i 4 w tabeli 9 zawiera rezultat przeprowadzonych obliczeń. Przebieg krzywej $g/t/$ przedstawiony jest na wspomnianym rysunku 8.



Rys. 8. Przebieg krzywej doświadczalnej $f/t/$ oraz krzywej $g/t/$, opisującej badany proces termiczny.

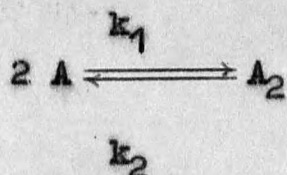
7. Analiza krzywej g/t/

Jak wynika z opisu doświadczenia krzywa g/t/, otrzymana w rezultacie przeprowadzonego eksperymentu, określa przebieg dodatniego efektu cieplnego wywołanego jakimś procesem trwającym znacznie dłużej niż zjawisko rozpuszczania.

Przyjmuje się na ogół, że w czasie rozpuszczania mają miejsce daleko idące zmiany struktury substancji. Polegają one między innymi na rozrywaniu wiązań międzymolekularnych, a często również i wiązań wewnątrzcząsteczkowych [49]. Można zatem sądzić, że w czasie rozpuszczania, destrukcja sieci krystalicznej dwuazobenzenu prowadzi do powstawania pojedynczych cząsteczek, które następnie ulegają procesowi dimeryzacji.

Z badań wielu autorów wynika, że proces dimeryzacji prowadzi do wytworzenia się stanu równowagi między monomerem a dimerem, zgodnie z prawem działania mas. W przypadku dwuazobenzenu pogląd taki reprezentuje L.K. Dyal [24].

Proces dimeryzacji biegnący do stanu równowagi odpowiada reakcjom przeciwnym drugiego i pierwszego rzędu w myśl schematu:



Równanie kinetyki dimeryzacji przybiera wówczas postać /6/

$$\frac{dx}{dt} = k_1 / a - x^2 - k_2 \frac{x}{2} \dots\dots\dots /6/$$

gdzie a - oznacza stężenie monomeru w chwili t=0.

x - określa wyrażoną w jednostkach stężenia ilość monomeru,

która uległa procesowi dimeryzacji po czasie t,

k₁ i k₂ - są to odpowiednie stałe szybkości reakcji.

W stanie równowagi równanie /6/ dane jest zależnością /7/.

$$k_1/a - x_e/2 = k_2 \frac{x_e}{2} \dots\dots\dots /7/$$

gdzie x_e oznacza ilość monomeru, która uległa dimeryzacji, kiedy układ osiąga stan równowagi. Stąd stała szybkość k_2 dana jest wyrażeniem $\frac{2 k_1/a - x_e/2}{x_e}$, pozwalającym zapisać równanie szybkości reakcji w postaci /8/.

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[/a - x/2 - \frac{x}{x_e} /a - x_e/2 \right] \dots\dots\dots /8/$$

Całkując powyższe równanie w znany sposób przez rozłożenie na ułamki proste otrzymuje się równanie /9/.

$$k_1 = \frac{x_e}{t/a^2 - x_e^2/} \ln \frac{x_e/a^2 - x \cdot x_e/}{a^2/x_e - x/} \dots\dots\dots /9/$$

M. Łaźniewski i T. Jankowski [43] oznaczając wyrażenie

$k_1 \frac{a^2 - x_e^2}{x_e}$ przez γ sprowadzają równanie /9/ do postaci:

$$\gamma t = \frac{x_e/a^2 - x \cdot x_e/}{a^2/x_e - x/} \dots\dots\dots /10/$$

Następnie dzieląc licznik i mianownik prawej strony równania /10/ przez a^2 oraz wstawiając stopień dimeryzacji $\mathcal{L} = \frac{x_e}{a}$ uzyskują równanie /11/.

$$x = x_e \frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2} \dots\dots\dots /11/$$

Ponieważ zmianom stężenia monomeru w czasie towarzyszą odpowiednie zmiany efektu cieplnego, to wielkości x i x_e w równaniu /11/, mogą być zastąpione odpowiednimi przyrostami temperatury kalorymetru. Tak więc krzywa $g/t/$, określająca badany proces egzotermiczny, powinna spełniać równanie kinetyki dimeryzacji /11/.

Chcąc wyznaczyć przyrost temperatury, towarzyszący badanemu procesowi, bez graficznej ekstrapolacji krzywej $g/t/$ do czasu $t=0$, autorzy odnoszą równanie /11/ do asymptoty x_e , wprowadzając zmienną y warunkiem $y = x_e - x$ i $y_0 = x_e$:

$$x_e - x = x_e - x_e \frac{e^{-\gamma t} - 1}{e^{-\gamma t} - e^{-\gamma \infty}} \quad \text{otrzymują}$$

$$y = y_0 \frac{1 - e^{-\gamma t}}{e^{-\gamma t} - e^{-\gamma \infty}} \quad \dots\dots\dots /12/$$

Asymptota x_e pokrywa się z asymptotą krzywej $g/t/$ obliczonej równaniem /5/.

Uzyskana przez M. Łańniewskiego i T. Jankowskiego bardzo wygodna w obliczeniach postać równania /12/, pozwala przy znanych wartościach y obliczyć przyrost temperatury $y_0 = x_e$, po uprzednim wyznaczeniu wartości γ i ∞ . Wielkości y wyrażone w cm. skali galwanometru oblicza się przez odjęcie od wartości funkcji $g/t/$ wartość jej asymptoty /rys. 8/.

Jak wynika z równania /12/, dla dostatecznie dużych wartości t , krzywa dimeryzacji przyjmuje charakter wykładniczy. Wielkość γ można zatem znaleźć graficznie z nachylenia prostej $\log y /t/$ podobnie jak w przypadku stałej stygnięcia kalorymetru β /rys. 8 i 9 /. Stopień dimeryzacji ∞ oblicza się wówczas z zależności /13/, stosując dwukrotnie równanie /12/ dla dwóch wartości y krzywej $g/t/$.

$$\infty^2 = \frac{y_1 e^{\gamma t_1} - y_2 e^{\gamma t_2}}{y_1 - y_2} \quad \dots\dots\dots /13/$$

Jak widać z wykresu 9 krzywa eksperymentalna $g/t/$ od około 15 minut ma przebieg wykładniczy. Wyniki obliczeń omawianego

pomiaru 1 zawarte są w tabeli 10.

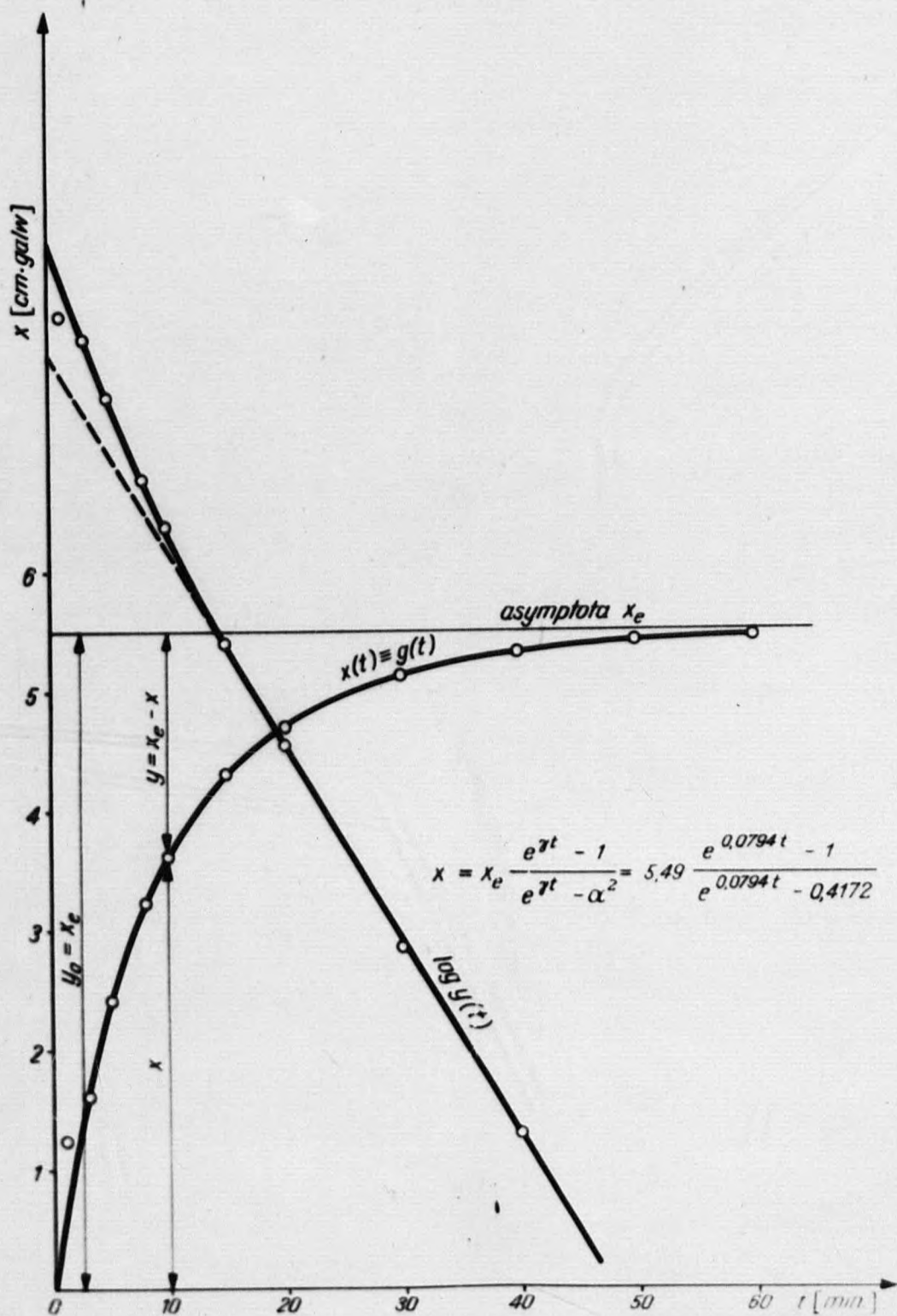
Wartość asymptoty krzywej g/t/ podana jest w tabeli 9.

Tabela 10

Wartości y_0 oraz \mathcal{L}^2 obliczone dla punktów y_1 i y_2

$$\gamma = 0,0749 \text{ min.}^{-1}$$

$t/\text{min}/$	γt	$y/\text{cm}/$	$e^{\gamma t}$	$t_1/\text{min}/$	$t_2/\text{min}/$	\mathcal{L}^2	$y_0/\text{cm}/$
1	0,0749	4,26	1,0779	3	5	0,4407	5,57
3	0,2247	3,90	1,2524	5	10	0,4297	5,49
5	0,3745	3,09	1,4535	5	15	0,4233	5,46
8	0,5992	2,27	1,8203	5	20	0,3815	5,47
10	0,7490	1,88	2,1149	8	15	0,4112	5,47
15	1,1235	1,20	3,0741				
20	1,4980	0,81	4,4728				
30	2,2470	0,37	9,4594				
40	2,9960	0,18	20,0060			$\mathcal{L}_{sr}^2 = 0,4172$	$y_0^{sr} = 5,49$
50	3,7450	0,08	42,3095				
60	4,4940	0,04	89,1604				



Rys. 9. Krzywa dimeryzacji dwuazobenzenu w n-heksanie.

Wyznaczona na podstawie krzywej doświadczalnej wartość oraz średnie wartości α_{sr}^2 i $y_0^{sr} = x_e$ pozwalają obliczyć z równania kinetycznego /11/ teoretyczny przebieg funkcji $x/t/_{obl}$.

Celem porównania jej przebiegu z krzywą eksperymentalną należy wartości funkcji $g/t/$, odniesione do asymptoty przedstawić w postaci funkcji $x/t/_{eks}$, korzystając z zależności, że $x/t/_{eks} = x_e - y$. Rezultat tego porównania ilustruje wykres 9 i tabela 11. Linia ciągła na wykresie odpowiada przebiegowi krzywej teoretycznej, punkty zaś odpowiadają wynikom eksperymentu. Zgodność przebiegu obu krzywych pozwala wnioskować, że badany proces termiczny dany krzywą $g/t/$ przebiega według równania kinetycznego 11.

Tabela 11

Porównanie wartości funkcji $x/t/_{obl}$ i $x/t/_{eks}$.

t/min	$e^{rt} - \alpha^2$	$\frac{e^{rt} - 1}{e^{rt} - \alpha^2}$	$x_{obl.} [cm]$	$x_{eks.} [cm]$
0	-	-	0	0
1	0,6607	0,1179	0,65	1,23
3	0,8352	0,3021	1,66	1,60
5	1,0363	0,4376	2,40	2,40
8	1,4031	0,5846	3,21	3,22
10	1,6977	0,6567	3,61	3,61
15	2,6569	0,7806	4,29	4,29
20	4,0556	0,8562	4,70	4,68
30	3,0422	0,9355	5,14	5,12
40	19,5888	0,9702	5,33	5,31
50	41,8923	0,9860	5,41	5,41
60	88,7432	0,9934	5,45	5,45

Ilość ciepła wydzieloną podczas pomiaru oblicza się z ogólnie znanej zależności :

$$q = K \cdot \Delta t \dots\dots\dots /14/$$

K oznacza pojemność cieplną kalorymetru, którą obliczono na podstawie ciepła właściwego rozpuszczalnika z uwzględnieniem pojemności cieplnej części szklanych kalorymetru wynoszącej $36 \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C}}$.

Δt - wyraża przyrost temperatury kalorymetru w $^{\circ}\text{C}$.

Entalpię dimeryzacji dwuazoaminobenzenu - $\Delta H = \frac{q}{m \cdot \alpha} \cdot M_d$ podano w tabeli 12. Masa cząsteczkowa dimeru M_d wynosi 394,46, przez m- oznaczono odważkę dwuazoaminobenzenu.

Tabela 12

Dane dotyczące ciepła dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w n-heksanie

m [g]	Δt [$^{\circ}\text{C}$]	K [$\frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C}}$]	q [cal]	$-\Delta H$ [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}}$]
0,64404	0,0275	131,28	3,61	3,42

Znajomość stopnia dimeryzacji α pozwala obliczyć stałą równowagi procesu dimeryzacji, którą można wyrazić zależnością:

$$K_d = \frac{C_d}{C_m^2} \dots\dots\dots /15/$$

gdzie C_d oznacza stężenie dimeru w stanie równowagi

C_m wyraża stężenie monomeru w stanie równowagi

Jeżeli przez C oznaczy się początkowe stężenie monomeru w mol./l, to stężenie dimeru C_d i stężenie monomeru C_m w stanie równowagi można zastąpić odpowiednio wyrażeniami $\frac{C}{2} \alpha$ i $C/1 - \alpha$ /. Wówczas zależność /15/ przybierze postać równania /16/, które pozwala obliczyć wartość stałej równowagi:

$$K_d = \frac{L}{20/1 - L/2} \dots\dots\dots /16/$$

Obliczona wartość stałej równowagi podana jest w tabeli 13.

Tabela 13

Stała równowagi procesu dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w n-heksanie

$C \left[\frac{\text{mol. mon}}{1} \right]$	L_{sr}	$K_d \left[\frac{1}{\text{mol. mon}} \right]$
0,0122	0,646	211

8. Wyniki pomiarów

Pomiar 2 - dimeryzacja dwuazobenzenu w n-heksanie

Tabela 14

Dane doświadczalne oraz obliczone na ich podstawie wartości funkcji g/t/.

$$\beta = 0,0154 \text{ min}^{-1}$$

t [min]	- f/t/ [cm]	- $\beta \int f/t/dt$ [cm]	- g/t/ [cm]
1	8,35	-	8,35
3	7,30	0,24	7,54
5	6,56	0,45	7,01
8	5,66	0,74	6,40
10	5,18	0,90	6,08
15	4,30	1,27	5,57
20	3,66	1,57	5,23
30	2,83	2,07	4,90
40	2,28	2,47	4,75
50	1,91	2,79	4,70
60	1,58	3,06	4,64
70	1,35	3,18	4,63
80	1,14	3,48	4,62
100	0,83	3,78	4,61
120	0,61	4,00	4,61
160	0,33	4,28	4,61
180	0,24	4,37	4,61

Wartość asymptoty do której zdoła krzywa g/t/ wynosi

- 4,61 cm. galw.

Tabela 15

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0
 $\gamma = 0,0794 \text{ min}^{-1}$

t/min	γt	$y \text{ [cm]}$	$e^{\gamma t}$	t_1/min	t_2/min	\mathcal{L}^2	y_0/cm
1	0,0749	3,74	1,0778	1	20	0,4032	4,22
3	0,2247	2,93	1,2519	3	20	0,3874	4,16
5	0,3745	2,40	1,4543	3	10	0,3828	4,22
8	0,5992	1,79	1,8207	5	10	0,4096	4,24
10	0,7490	1,47	2,1149	5	20	0,4028	4,20
15	1,1235	0,96	3,0756	8	20	0,4153	4,28
20	1,4980	0,62	4,4727				
30	2,2470	0,29	9,4593				
40	2,9960	0,14	20,0054			$\mathcal{L}_{st}^2 = 0,4001$	$y_0 = 4,22$
50	3,7450	0,09	42,3090				

Tabela 16 przedstawia przebieg krzywej teoretycznej $x/t/\text{obl.}$ obliczony z równania kinetycznego /11/ jak również krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji $x/t/\text{eks.}$

Tabela 16

Porównanie wartości funkcji $x/t/\text{obl.}$ i $x/t/\text{eks.}$

t/min	$e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2}$	$x_{\text{obl.}} \text{ [cm]}$	$x_{\text{eks}} \text{ [cm]}$
0	-	-	0	0
1	0,6777	0,1148	0,48	0,48
3	0,8518	0,2958	1,25	1,29
5	1,0542	0,4309	1,82	1,82
8	1,4206	0,5777	2,44	2,43
10	1,7148	0,6502	2,74	2,75
15	2,6755	0,7758	3,28	3,26
20	4,0726	0,8527	3,60	3,60
30	9,0592	0,9338	3,94	3,93
40	19,6053	0,9694	4,09	4,08
50	41,9089	0,9857	4,16	4,13
60	89,0785	0,9933	4,19	4,19

Pomiar 3 - dimeryzacja dwuazoaminobenzenu w n-heksanie

Tabela 17

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji $g/t/$

$$\beta = 0,0154 \text{ min}^{-1}$$

$t \text{ [min]}$	$- f/t/ \text{ [cm]}$	$- \beta \int f/t/dt \text{ [cm]}$	$- g/t/ \text{ [cm]}$
1	8,70	-	8,70
3	8,15	0,26	8,41
5	7,72	0,50	8,22
8	7,14	0,85	7,99
10	6,80	1,06	7,86
15	6,05	1,55	7,60
20	5,44	2,00	7,44
25	4,94	2,40	7,34
30	4,50	2,76	7,26
35	4,11	3,09	7,20
40	3,78	3,39	7,17
50	3,20	3,93	7,13
60	2,73	4,39	7,12
70	2,34	4,78	7,12
80	1,99	5,11	7,10
100	1,46	5,64	7,12
120	1,07	6,03	7,10
140	0,78	6,32	7,11
160	0,57	6,53	7,10
180	0,42	6,68	7,10

Wartość asymptoty do której zdąża krzywa $g/t/$ wynosi - 7,10 cm.
galw.

Tabela 18

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0
 $\gamma = 0,0693 \text{ min.}^{-1}$

t/min	γt	y/cm	$e^{\gamma t}$	t_1/min	t_2/min	\mathcal{L}^2	y_0/cm
1	0,0693	1,60	1,0718	3	15	0,2469	
3	0,2079	1,31	1,2311	5	15	0,2742	1,75
5	0,3465	1,12	1,4141	5	20	0,2821	1,80
8	0,5544	0,89	1,7409	8	15	0,3590	1,85
10	0,6930	0,76	1,9997	8	20	0,3455	1,87
15	1,0395	0,50	2,8278	15	30	0,3823	1,83
20	1,3860	0,34	3,9988				1,83
25	1,7325	0,24	5,6548				
30	2,0790	0,16	7,9965			$\mathcal{L}_{sr}^2 = 0,3150$	$y_0^{sr} = 1,82$
40	2,7720	0,07	15,9906				
50	3,4650	0,03	31,9765				

Tabela 19 przedstawia przebieg krzywej teoretycznej x/t_{obl} obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji x/t_{eks} .

Tabela 19

Porównanie wartości funkcji x/t_{obl} i x/t_{eks} .

t/min	$e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2}$	$x_{obl.}/\text{cm}$	$x_{eks.}/\text{cm}$
0	-	-	0	-
1	0,7568	0,0948	0,17	0,22
3	0,9161	0,2522	0,46	0,51
5	1,0991	0,3767	0,69	0,70
8	1,4259	0,5196	0,95	0,93
10	1,6847	0,5934	1,08	1,06
15	2,5128	0,7273	1,32	1,32
20	3,6838	0,8140	1,48	1,48
30	7,6815	0,9108	1,66	1,66
40	15,6756	0,9563	1,74	1,75
50	31,6615	0,9783	1,78	1,79

W tabeli 20 i 21 zestawiono dane dotyczące ciepła dimeryzacji dwuazobenzenu i stałej równowagi w n-heksanie.

Tabela 20

Entalpia dimeryzacji dwuazobenzenu w n-heksanie

Nr pomiaru	m/g	$\Delta t/^{\circ}\text{C}$	$K \left[\frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C}} \right]$	q/cal	$-\Delta H \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}} \right]$
1	0,64404	0,0275	131,28	3,61	3,42
2	0,51084	0,0211	131,28	2,77	3,38
3	0,25195	0,0091	131,28	1,19	3,34

Tabela 21

Stała równowagi dimeryzacji dwuazobenzenu w n-heksanie.

Nr pomiaru	$C \left[\frac{\text{mol mon.}}{1} \right]$	\mathcal{L}_{sr}	$K_d \left[\frac{1}{\text{mol mon.}} \right]$
1	0,0122	0,646	211
2	0,0097	0,633	242
3	0,0048	0,561	303

Pomiar 4 - dimeryzacja dwuazoaminobenzenu w toluenie

Tabela 22

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji $g/t/$

$$\beta = 0,01575 \text{ min.}^{-1}$$

$t/\text{min}/$	$- f/t/ \text{ [cm]}$	$- \beta \int f/t/dt \text{ [cm]}$	$- g/t/ \text{ [cm]}$
1	11,75	-	11,75
3	10,88	0,36	11,24
5	9,99	0,68	10,67
8	8,94	1,13	10,07
10	8,34	1,41	9,75
15	7,18	2,02	9,20
20	6,29	2,55	8,84
25	5,59	3,02	8,61
30	5,01	3,44	8,45
40	4,11	4,16	8,27
50	3,42	4,75	8,17
60	2,88	5,25	8,13
70	2,45	5,67	8,12
80	2,08	6,02	8,10
100	1,49	6,59	8,08
120	1,09	6,99	8,08
140	0,80	7,29	8,09
160	0,58	7,51	8,09

Wartość asymptoty do której zdąża krzywa $g/t/$ wynosi

- 8,08 cm.galw.

Tabela 23

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,0693 \text{ min}^{-1}$$

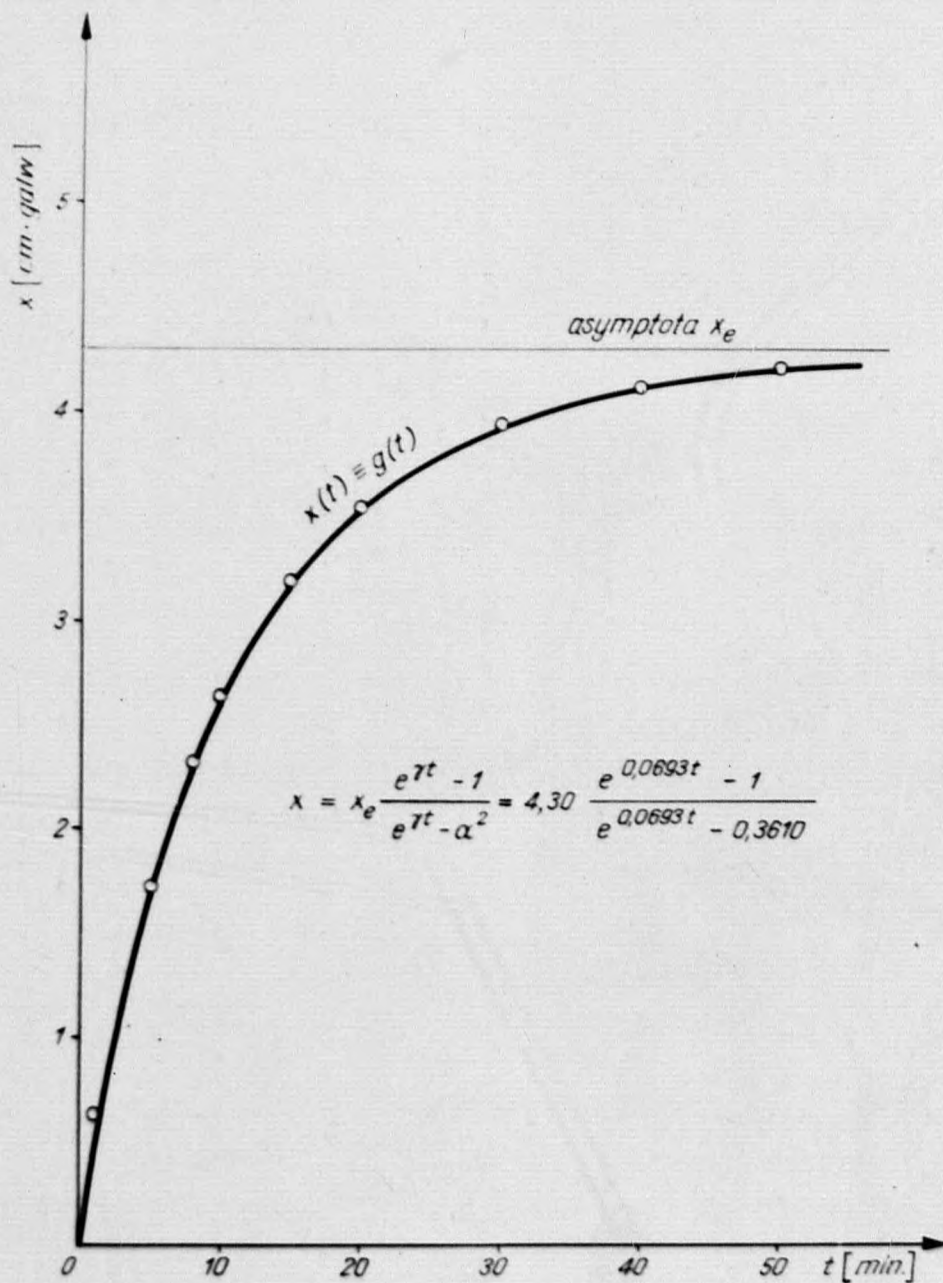
$t/\text{min}/$	γt	$y/\text{cm}/$	$e^{\gamma t}$	$t_1/\text{min}/$	$t_2/\text{min}/$	α^2	$y_0/\text{cm}/$
1	0,0693	3,67	1,0718	3	10	0,3691	
3	0,2079	3,16	1,2311	3	15	0,3529	4,30
5	0,3465	2,59	1,4141	3	20	0,3542	4,27
8	0,5544	1,99	1,7409	8	15	0,3678	4,30
10	0,6930	1,67	1,9997	15	20	0,3611	4,28
15	1,0395	1,12	2,8278				4,32
20	1,3860	0,76	3,9988				4,33
25	1,7325	0,53	5,6548				
30	2,0790	0,37	7,9965			$\alpha_{sr}^2 = 0,3610$	$y_0 = 4,30$
40	2,7720	0,19	15,9906				
50	3,4650	0,09	31,9765				

Tabela 24 i rysunek 10 przedstawiają przebieg krzywej teoretycznej $x/t/\text{obl.}$ obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji $x/t/\text{eks.}$

Tabela 24

Porównanie wartości funkcji $x/t/\text{obl.}$ i $x/t/\text{eks.}$

$t/\text{min}/$	$e^{\gamma t} - \alpha^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \alpha^2}$	$x_{\text{obl}} [\text{cm}/]$	$x_{\text{eks}} [\text{cm}/]$
0	-	-	0	0
1	0,7108	0,1009	0,43	0,63
3	0,8701	0,2655	1,14	1,14
5	1,0531	0,3932	1,69	1,71
8	1,3799	0,5369	2,31	2,31
10	1,6387	0,6100	2,62	2,63
15	2,4668	0,7409	3,19	3,18
20	3,6378	0,8243	3,54	3,54
30	7,6355	0,9163	3,94	3,93
40	15,6296	0,9591	4,12	4,11
50	31,6155	0,9797	4,21	4,21



Rys. 10. Krzywa dimeryzacji dwuazobenzenu w toluenie.

Pomiar 5 - dimeryzacja dwuazobenzenu w toluenie

Tabela 25

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji g/t/

$$\beta = 0,0154 \text{ min}^{-1}$$

t [min/]	- f/t/ [cm/]	- $\beta \int f/t/dt$ [cm/]	g/t/ [cm/]
1	9,55	-	9,55
3	8,68	0,28	8,96
5	8,08	0,54	8,62
8	7,34	0,89	8,23
10	6,93	1,11	8,04
15	6,08	1,61	7,69
20	5,41	2,06	7,47
25	4,87	2,45	7,32
30	4,42	2,81	7,23
35	4,02	3,13	7,15
40	3,68	3,43	7,11
50	3,10	3,95	7,05
60	2,64	4,39	7,03
70	2,25	4,77	7,02
80	1,92	5,09	7,01
100	1,40	5,60	7,00
120	1,03	5,98	7,01
140	0,76	6,25	7,01

Wartość asymptoty do której zbliża krzywa g/t/ wynosi - 7,01 cm. galw.

Tabela 26

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,073 \text{ min}^{-1}$$

$t/\text{min}/$	γt	$y/\text{cm}/$	$e^{\gamma t}$	$t_1/\text{min}/$	$t_2/\text{min}/$	α^2	$y_0/\text{cm}/$
1	0,073	2,54	1,0757	3	5	0,3176	
3	0,219	1,95	1,2449	3	8	0,3273	2,65
5	0,365	1,61	1,4405	3	10	0,3152	2,65
8	0,584	1,22	1,7932	3	15	0,3141	2,64
10	0,730	1,03	2,0751	5	10	0,3137	2,65
15	1,095	0,68	2,9833	5	15	0,3129	2,65
20	1,460	0,46	4,3060				
25	1,825	0,31	6,2029				
30	2,190	0,22	8,9352				
35	2,555	0,14	12,8715			$\alpha_{sr}^2 = 0,3168$	$y_0 = 2,65$
40	2,920	0,10	18,5410				
50	3,650	0,04	38,4750				

Tabela 27 przedstawia przebieg krzywej teoretycznej $x/t/\text{obl.}$ obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji $x/t/\text{eks.}$

Tabela 27

Porównanie wartości funkcji $x/t/\text{obl.}$ i $x/t/\text{eks.}$

$t \text{ [min]}$	$e^{\gamma t} - \alpha^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \alpha^2}$	$x_{\text{obl}} [\text{cm}]$	$x_{\text{eks}} [\text{cm}]$
0	-	-	0	-
1	0,7590	0,0993	0,26	0,11
3	0,9285	0,2637	0,70	0,70
5	1,1241	0,3919	1,04	1,04
8	1,4768	0,5371	1,42	1,43
10	1,7587	0,6113	1,62	1,62
20	3,9896	0,8287	2,20	2,19
30	8,6188	0,9207	2,44	2,43
40	18,2246	0,9625	2,55	2,55
50	38,1586	0,9821	2,60	2,61

Pomiar 6 - dimeryzacja dwuazoaminobenzenu w toluenie

Tabela 28

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji $g/t/$.

$$\beta = 0,0154 \text{ min}^{-1}$$

$t/\text{min}/$	$- f/t/ \text{ [cm]}$	$- \beta \int f/t/dt \text{ [cm]}$	$- g/t/ \text{ [cm]}$
1	7,05	-	7,05
3	6,68	0,21	6,89
5	6,29	0,41	6,70
8	5,78	0,69	6,47
10	5,50	0,86	6,36
15	4,91	1,26	6,17
20	4,41	1,62	6,03
30	3,65	2,24	5,89
40	3,04	2,76	5,80
50	2,59	3,19	5,78
60	2,21	3,56	5,77
70	1,88	3,88	5,76
80	1,60	4,14	5,75
100	1,18	4,57	5,75
120	0,86	4,89	5,75
140	0,65	5,12	5,77

Wartość asymptoty do której zdąża krzywa $g/t/$ wynosi

- 5,76 cm galw.

Tabela 29

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,0770 \text{ min}^{-1}$$

t/min	γt	y/cm	$e^{\gamma t}$	t_1/min	t_2/min	\mathcal{L}^2	y_0/cm
1	0,0770	1,29	1,0800	3	8	0,2619	
3	0,2310	1,13	1,2599	3	10	0,2264	1,52
5	0,3850	0,94	1,4696	3	20	0,1860	1,52
8	0,6160	0,71	1,8515	5	10	0,2353	1,50
10	0,770	0,60	2,1598	15	20	0,2857	1,51
15	1,1550	0,41	3,1740				1,58
20	1,540	0,27	4,6646				1,57
30	2,310	0,13	10,0744				
40	3,080	0,04	21,7584				
50	3,850	0,02	46,9931				
$\mathcal{L}_{sr}^2 = 0,2390$							$y_0^{sr} = 1,53$

Tabela 30 przedstawia przebieg krzywej teoretycznej x/t_{obl} obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji x/t_{eks} .

Tabela 30

Porównanie wartości funkcji x/t_{obl} i x/t_{eks} .

t/min	$e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2}$	x_{obl}/cm	x_{eks}/cm
0	-	-	0	-
1	0,8410	0,0951	0,15	0,24
3	1,0209	0,2545	0,39	0,40
5	1,2306	0,3816	0,58	0,59
8	1,6125	0,5280	0,81	0,82
10	1,9208	0,6038	0,92	0,93
15	2,9350	0,7407	1,13	1,12
20	4,4256	0,8280	1,27	1,26
30	9,8354	0,9226	1,41	1,40
40	21,5194	0,9646	1,48	1,49
50	46,7541	0,9837	1,51	1,51

W tabeli 31 i 32 zestawione są dane dotyczące ciepła dimeryzacji dwuazobenzenu i stałej równowagi w toluenie.

Tabela 31

Entalpia dimeryzacji dwuazobenzenu w toluenie

Nr pomiaru	m [g]	$\Delta t/^{\circ}\text{C}$	$K \left[\frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C}} \right]$	q [cal]	$-\Delta H \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}} \right]$
4	0,58022	0,0215	132,55	2,85	3,22
5	0,38582	0,0133	132,55	1,76	3,20
6	0,24973	0,0077	132,55	1,02	3,30

Tabela 32

Stała równowagi dimeryzacji dwuazobenzenu w toluenie

Nr pomiaru	$C \left[\frac{\text{mol mon}}{1} \right]$	L_{sr}	$K_d \left[\frac{1}{\text{mol mon}} \right]$
4	0,0110	0,601	172
5	0,0073	0,563	202
6	0,0047	0,489	199

Pomiar 7 - dimeryzacja dwuazobenzenu w benzenie.

Tabela 33

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji g/t/.

$$\beta = 0,015065 \text{ min}^{-1}$$

$t \text{ [min]}$	$- f/t/ \text{ [cm]}$	$-\beta \int f/t/dt \text{ [cm]}$	$- g/t/ \text{ [cm]}$
1	9,50	-	9,50
3	8,58	0,27	8,85
5	7,93	0,52	8,45
8	7,10	0,86	7,96
10	6,68	1,07	7,75
15	5,75	1,54	7,29
20	5,10	1,94	7,04
25	4,55	2,31	6,86
30	4,12	2,63	6,75
35	3,75	2,93	6,68
40	3,42	3,20	6,62
50	2,88	3,67	6,55
60	2,45	4,07	6,52
70	2,07	4,42	6,49
80	1,79	4,71	6,50
100	1,30	5,17	6,47
120	0,97	5,51	6,48
140	0,72	5,77	6,49
160	0,53	5,96	6,49

Wartość asymptoty krzywej g/t/ wynosi - 6,49 cm. galw.

Tabela 34

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,0729 \text{ min}^{-1}$$

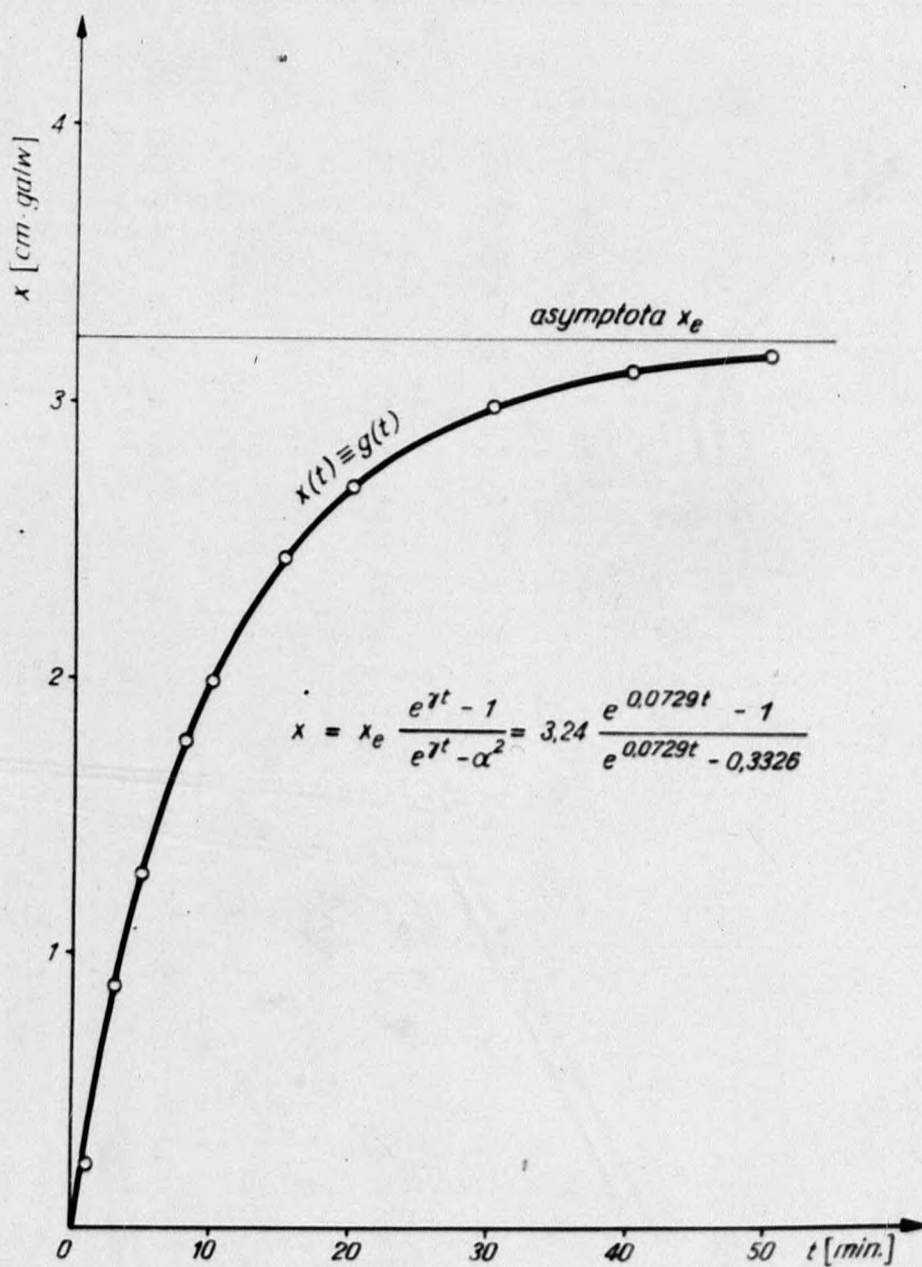
$t/\text{min}/$	γt	$y/\text{cm}/$	$e^{\gamma t}$	$t_1/\text{min}/$	$t_2/\text{min}/$	\mathcal{L}^2	$y_0/\text{cm}/$
1	0,0729	3,01	1,0751	3	10	0,3000	
3	0,2188	2,36	1,2446	3	15	0,3526	3,22
5	0,3647	1,96	1,4401	3	20	0,3204	3,25
8	0,5835	1,47	1,7923	5	10	0,3000	3,22
10	0,7294	1,26	2,0738	5	15	0,3707	3,29
15	1,0941	0,80	2,9865	5	20	0,3262	3,18
20	1,4588	0,55	4,3008	8	15	0,3582	3,27
25	1,8235	0,37	6,1935				
30	2,1882	0,26	8,9174				
35	2,5529	0,19	12,8443				
40	2,9176	0,13	18,4968			$\mathcal{L}_{sr}^2 = 0,3326$	$y_{0sr} = 3,24$
50	3,6470	0,06	38,3594				

Rysunek 11 i tabela 35 przedstawiają przebieg krzywej teoretycznej $x/t/\text{obl}$ obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji $x/t/\text{eks}$.

Tabela 35

Porównanie wartości funkcji $x/t/\text{obl}$ i $x/t/\text{eks}$

$t/\text{min}/$	$e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2}$	$x_{\text{obl}} [\text{cm}]$	$x_{\text{eks}} [\text{cm}]$
0	-	-	0	0
1	0,7425	0,1011	0,33	0,23
3	0,9120	0,2681	0,87	0,88
5	1,1075	0,3973	1,29	1,28
8	1,4597	0,5427	1,76	1,77
10	1,7412	0,6167	2,00	1,98
15	2,6539	0,7485	2,43	2,44
20	3,9682	0,8318	2,70	2,69
30	8,5848	0,9222	2,99	2,98
40	18,1642	0,9632	3,12	3,11
50	38,0268	0,9824	3,18	3,18



Rys. 11. Krzywa dimeryzacji dwuazobenzenu w benzenie.

Pomiar 8 - dimeryzacja dwuazobenzenu w benzenie

Tabela 36

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji $g/t/$

$$\beta = 0,0154 \text{ min}^{-1}$$

t/min	$- f/t/ \text{ [cm]}$	$-\beta \int f/t/dt \text{ [cm]}$	$- g/t/ \text{ [cm]}$
1	9,40	-	9,40
3	8,70	0,28	8,98
5	8,05	0,54	8,59
8	7,07	0,88	7,95
10	6,56	1,09	7,65
15	5,60	1,56	7,16
20	4,90	1,97	6,87
25	4,36	2,32	6,68
30	3,90	2,64	6,54
35	3,54	2,93	6,47
40	3,22	3,19	6,41
50	2,70	3,63	6,33
60	2,28	4,01	6,29
70	1,93	4,37	6,30
80	1,66	4,61	6,27
100	1,21	5,06	6,27
120	0,89	5,38	6,27
140	0,65	5,61	6,26
160	0,48	5,79	6,27
180	0,35	5,92	6,27

Wartość asymptoty krzywej $g/t/$ wynosi - 6,27 cm. galw.

Tabela 37

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,0792 \text{ min}^{-1}$$

t/min	γt	y/cm	$e^{\gamma t}$	t_1/min	t_2/min	\mathcal{L}^2	y_0/cm
1	0,0792	3,13	1,0822	5	8	0,4375	3,55
3	0,2373	2,71	1,2674	5	10	0,4255	3,89
5	0,3960	2,32	1,4859	5	15	0,3692	4,13
8	0,6336	1,68	1,8852	8	10	0,4000	4,11
10	0,7920	1,38	2,2078	8	15	0,3139	4,11
15	1,1880	0,89	3,2806	8			4,21
20	1,5840	0,60	4,9232				4,45
25	1,9800	0,41	7,2427				
30	2,3760	0,27	10,7618				
35	2,7720	0,20	15,991				
40	3,1680	0,14	23,7598			$\mathcal{L}_{sr}^2 = 0,3892$	$y_0^{sr} = 4,06$
50	0,3960	0,06	52,457				

Tabela 38 przedstawia przebieg krzywej teoretycznej $x/t/\text{obl}$ obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji $x/t/\text{eks}$.

Tabela 38

Porównanie wartości funkcji $x/t/\text{obl}$ i $x/t/\text{eks}$

t/min	$e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2}$	x_{obl}/cm	x_{eks}/cm
0	-	-	0	-
1	0,6930	0,1186	0,48	0,93
3	0,8782	0,3045	1,23	1,35
5	1,0867	0,4471	1,82	1,74
8	1,4960	0,5917	2,40	2,38
10	1,8186	0,6641	2,70	2,68
15	2,8914	0,7887	3,20	3,17
20	4,5340	0,8652	3,51	3,46
30	10,3726	0,9411	3,82	3,65
40	23,3706	0,9738	3,95	3,79
50	52,0678	0,9882	4,01	3,96

Pomiar 9 - dimeryzacja dwuazobenzenu w benzenie

Tabela 39

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości

funkcji $g/t/$

$$\beta = 0,015065 \text{ min}^{-1}$$

$t/\text{min}/$	$- f/t/ \text{ [cm]}$	$-\beta \int f/t/dt \text{ [cm]}$	$- g/t/ \text{ [cm]}$
1	8,05	-	8,05
3	7,40	0,23	7,63
5	6,96	0,45	7,41
8	6,40	0,74	7,14
10	6,06	0,94	7,00
15	5,39	1,37	6,76
20	4,86	1,76	6,62
25	4,40	2,11	6,51
30	4,00	2,42	6,42
35	3,67	2,71	6,38
40	3,97	2,98	6,35
50	2,86	3,45	6,31
60	2,43	3,84	6,27
70	2,07	4,18	6,25
80	1,79	4,47	6,26
100	1,32	4,94	6,26
120	0,97	5,29	6,26
140	0,72	5,54	6,26

Wartość asymptoty krzywej $g/t/$ wynosi - 6,26 cm. galw.

Tabela 40

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,073 \text{ min}^{-1}$$

t/min	γt	y/cm	$e^{\gamma t}$	t_1/min	t_2/min	α^2	y_0/cm
1	0,073	1,79	1,0757	3	8	0,2653	1,57
3	0,219	1,37	1,2449	3	10	0,2698	1,83
5	0,365	1,15	2,4405	3	15	0,2528	1,84
8	0,584	0,88	1,7932	5	10	0,2926	1,83
10	0,730	0,74	2,0751	5	15	0,2615	1,82
15	1,095	0,50	2,9833	8	15	0,2368	1,85
20	1,460	0,36	4,3060				1,98
25	1,825	0,25	6,2029				
30	2,190	0,16	8,9352				
35	2,555	0,12	12,8715				
40	2,920	0,09	18,541			$\alpha_{sr}^2 = 0,2631$	$y_{0, sr} = 1,87$
50	3,650	0,05	38,475				

Tabela 41 przedstawia przebieg krzywej teoretycznej $x/t/\text{obl}$ obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji $x/t/\text{eks}$

Tabela 41

Porównanie wartości funkcji $x/t/\text{obl}$ i $x/t/\text{eks}$.

$t \text{ [min]}$	$e^{\gamma t} - \alpha^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \alpha^2}$	$x_{\text{obl}} \text{ [cm]}$	$x_{\text{eks}} \text{ [cm]}$
0	-	-	0	0
1	0,8126	0,0932	0,17	0,10
3	0,9818	0,2494	0,47	0,52
5	1,1774	0,3741	0,70	0,74
8	1,5301	0,5183	0,97	1,01
10	1,8120	0,5933	1,11	1,15
15	2,7202	0,7291	1,36	1,39
20	4,0429	0,8177	1,53	1,53
30	8,6721	0,9150	1,71	1,73
40	18,2779	0,9596	1,79	1,80
50	38,2119	0,9807	1,83	1,84

W tabeli 42 i 43 zestawiono dane dotyczące ciepła dimeryzacji dwuazoaminobenzenu i stałej równowagi w benzenie.

Tabela 42

Entalpia dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w benzenie

Nr pomiaru	m [g]	Δt [°C]	$K \left[\frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}} \right]$	q [cal]	$-\Delta H \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}} \right]$
7	0,46523	0,0162	132,97	2,15	3,17
8	0,53275	0,0203	132,97	2,70	3,20
9	0,30296	0,0094	132,97	1,25	3,17

Tabela 43

Stała równowagi dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w benzenie

Nr pomiaru	$c \left[\frac{\text{mol mon}}{l} \right]$	α_{sr}	$K_d \left[\frac{l}{\text{mol mon}} \right]$
7	0,0088	0,577	183
8	0,0101	0,624	220
9	0,0057	0,513	190

Pomiar 10 - dimeryzacja dwuazoaminobenzenu w dwusiarczku węgla.

Tabela 44

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji g/t

$$\beta = 0,018236 \text{ min}^{-1}$$

$t \text{ [min]}$	$- f/t/ \text{ [cm]}$	$- \beta \int f/t/dt \text{ [cm]}$	$- g/t/ \text{ [cm]}$
1	9,42	0,32	9,42
3	8,08	0,60	8,40
5	7,26	0,97	7,78
8	6,28	1,19	7,15
10	5,73	1,66	6,83
15	4,68	2,05	6,29
20	3,91	2,38	5,96
25	3,36	2,67	5,74
30	2,94	2,92	5,61
35	2,57	3,14	5,51
40	2,30	3,52	5,44
50	1,84	3,83	5,36
60	1,50	4,08	5,33
70	1,23	4,28	5,31
80	1,03	4,60	5,31
100	0,71	4,82	5,31
120	0,50	4,97	5,32
140	0,35	5,08	5,32
160	0,24		5,32

Wartość asymptoty do której zdąża krzywa $g/t/$ wynosi - 5,32 cm. galw.

Tabela 45

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,0815 \text{ min}^{-1}$$

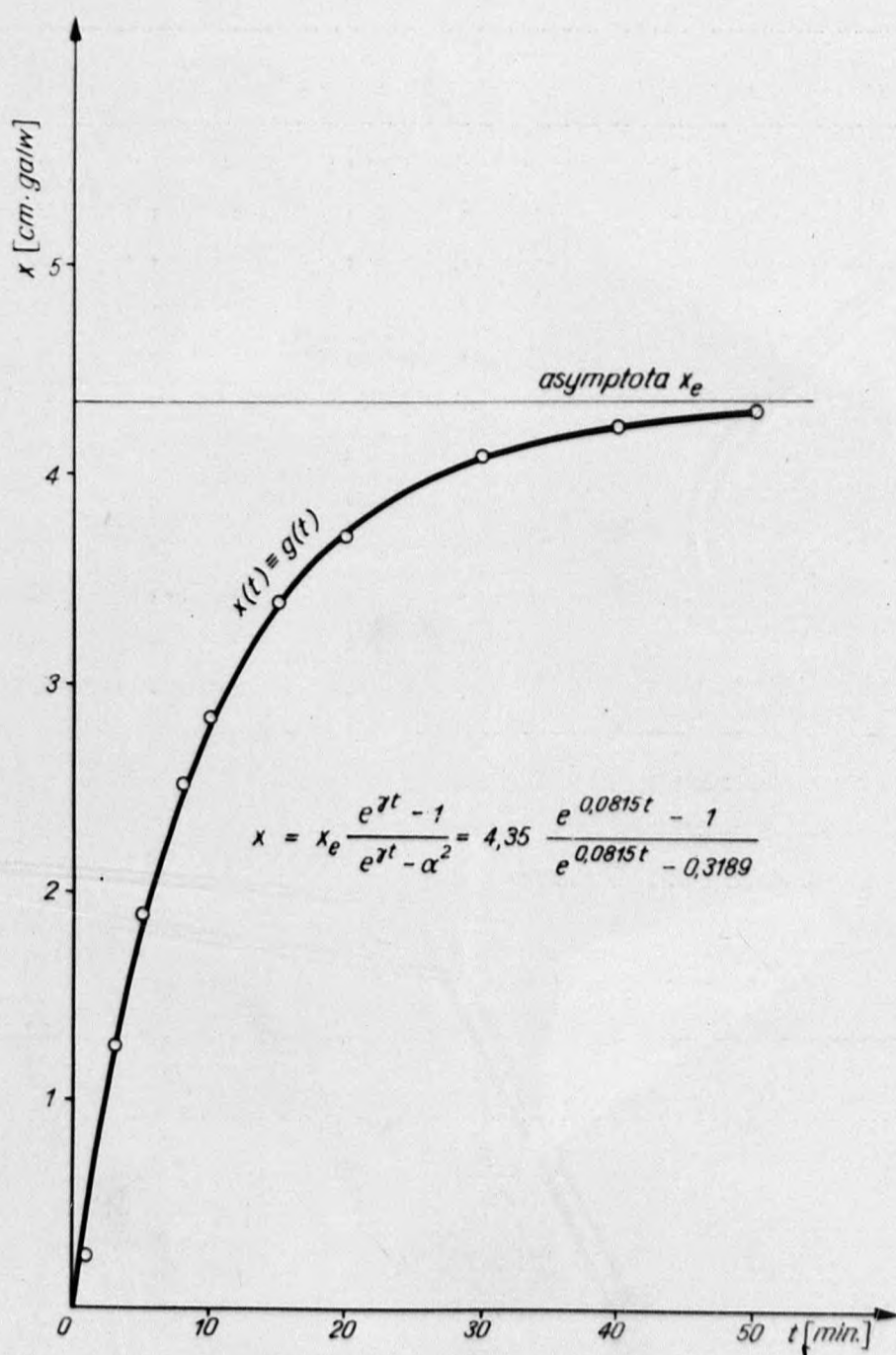
$t[\text{min}]$	γt	$y[\text{cm}]$	$e^{\gamma t}$	$t_1[\text{min}]$	$t_2[\text{min}]$	α^2	$y_0[\text{cm}]$
1	0,0815	4,10	1,0849	3	8	0,3360	4,61
3	0,2446	3,08	1,2770	3	10	0,3312	4,33
5	0,4076	2,46	1,5032	3	15	0,3033	4,28
8	0,6522	1,83	1,9194	5	10	0,3053	4,30
10	0,8152	1,51	2,2560	5	15	0,2752	4,29
15	1,2228	0,97	3,3967				4,38
20	1,6304	0,64	5,1039				4,49
25	2,0380	0,42	7,6752				
30	2,4456	0,29	11,5375				
35	3,8532	0,19	17,3432			$\alpha_{sr}^2 = 0,3189$	$y_{sr} = 4,35$
40	3,2608	0,12	26,0704				
50	4,0760	0,04	58,9094				

Rysunek 12 i tabela 46 przedstawiają przebieg krzywej teoretycznej x/t_{obl} obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji x/t_{eks} .

Tabela 46

Porównanie wartości funkcji x/t_{obl} i x/t_{eks}

$t [\text{min}]$	$e^{\gamma t} - \alpha^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \alpha^2}$	$x_{obl} [\text{cm}]$	$x_{eks} [\text{cm}]$
0	-	-	0	0
1	0,7660	0,1108	0,48	0,25
3	0,9581	0,2891	1,26	1,27
5	1,1843	0,4249	1,85	1,89
8	1,6005	0,5744	2,50	2,52
10	1,9371	0,6484	2,82	2,84
15	3,0778	0,7787	3,38	3,38
20	4,7850	0,8577	3,73	3,71
30	11,2186	0,9393	4,09	4,10
40	25,7515	0,9736	4,24	4,23
50	58,5905	0,9884	4,30	4,31



Rys. 12. Krzywa dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w dwusiarczku

węgla.

Pomiar 11- dimeryzacja dwuazobenzenu w dwusiarczku węgla

Tabela 47

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji g/t/

$$\beta = 0,017769 \text{ min}^{-1}$$

t [min]	- f/t/ [cm]	- $\beta \int f/t/dt$ [cm]	- g/t/ [cm]
1	10,20	-	10,20
3	9,02	0,34	9,36
5	8,14	0,65	8,79
8	7,15	1,05	8,20
10	6,63	1,30	7,93
15	5,56	1,84	7,40
20	4,78	2,30	7,08
25	4,16	2,70	6,86
30	3,68	3,05	6,73
35	3,27	3,36	6,63
40	2,94	3,63	6,57
50	2,37	4,10	6,47
60	1,94	4,49	6,43
70	1,61	4,80	6,41
80	1,36	5,06	6,42
90	1,14	5,29	6,43
100	0,95	5,47	6,42
120	0,67	5,76	6,43
140	0,46	5,96	6,42
160	0,32	6,10	6,42

Wartość asymptoty do której zdąża krzywa g/t/ wynosi

- 6,41 cm. galw.

Tabela 48

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,0729 \text{ min}^{-1}$$

t/min	γt	y/cm	$e^{\gamma t}$	t_1/min	t_2/min	\mathcal{L}^2	y_0/cm
1	0,0729	3,79	1,0751	5	10	0,3256	4,00
3	0,2188	2,95	1,2446	5	20	0,3197	3,91
5	0,3647	2,38	1,4401	8	15	0,3125	3,86
8	0,5835	1,79	1,7923	8	20	0,2946	3,90
10	0,7294	1,52	2,0738	10	20	0,3176	3,86
15	1,0941	0,99	2,9865				3,89
20	1,4588	0,67	4,3008				
25	1,8235	0,45	6,1935				
30	2,1882	0,32	8,9174			$\mathcal{L}_{sr}^2 = 0,3140$	$y_{0sr} = 3,90$
35	2,5529	0,22	12,8443				
50	3,6470	0,06	38,3594				

Tabela 49 przedstawia przebieg krzywej teoretycznej x/t_{obl} obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji x/t_{eks}

Tabela 49

Porównanie wartości funkcji x/t_{obl} i x/t_{eks}

t/min	$e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2}$	$x_{obl} [\text{cm}]$	$x_{eks} [\text{cm}]$
0	-	-	0	0
1	0,7611	0,0986	0,38	0,11
3	0,9306	0,2628	1,02	0,95
5	1,1261	0,3908	1,52	1,52
8	1,4783	0,5359	2,09	2,11
10	1,7598	0,6101	2,38	2,38
15	2,6725	0,7433	2,90	2,91
20	3,9868	0,8279	3,23	3,23
30	8,6034	0,9170	3,58	3,58
40	18,1828	0,9622	3,75	3,74
50	38,0454	0,9819	3,83	3,84

Pomiar 12 - dimeryzacja dwuazoaminobenzenu w dwusiarczku węgla

Tabela 50

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji g/t/

$$\beta = 0,018236 \text{ min}^{-1}$$

t [min]	- f/t/ [cm]	- $\beta \int f/t/dt$ [cm]	- g/t/ [cm]
1	9,84	-	9,84
3	8,77	0,34	9,11
5	8,05	0,65	8,70
8	7,17	1,06	8,23
10	6,68	1,32	8,00
15	5,70	1,88	7,58
20	4,95	2,37	7,32
25	4,36	2,79	7,15
30	3,85	3,17	7,02
35	3,45	3,50	6,95
40	3,10	3,80	6,90
50	2,55	4,31	6,86
60	2,08	4,73	6,81
70	1,71	5,08	6,79
80	1,43	5,37	6,80
100	0,99	5,81	6,80
120	0,68	6,11	6,79
140	0,47	6,32	6,79

Wartość asymptoty krzywej g/t/ wynosi - 6,77 cm. galw.

Tabela 51

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,0729 \text{ min}^{-1}$$

t/min	γt	y/cm	$e^{\gamma t}$	t_1/min	t_2/min	\mathcal{L}^2	y_0/cm
1	0,0729	3,07	1,0751	3	20	0,3016	
3	0,2188	2,34	1,2446	5	15	0,3214	3,17
5	0,3647	1,93	1,4401	8	30	0,3223	3,16
8	0,5835	1,46	1,7923	10	15	0,3095	3,13
10	0,7294	1,23	2,0738	10	20	0,2647	3,14
15	1,0941	0,81	2,9865	10	30	0,3265	3,13
20	1,4588	0,55	4,3008				3,17
25	1,8235	0,38	6,1935				3,11
30	2,1882	0,25	8,9174				
35	2,5529	0,15	12,8443				
40	2,9176	0,13	18,4968				
50	3,6470	0,09	38,3594				

$$\mathcal{L}_{sr}^2 = 0,3076$$

$$y_0^{sr} = 3,14$$

Tabela 52 przedstawia przebieg krzywej teoretycznej x/t_{obl} obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji x/t_{eks}

Tabela 52

Porównanie wartości funkcji x/t_{obl} i x/t_{eks}

t/min	$e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2}$	$x_{obl} [\text{cm}]$	$x_{eks} [\text{cm}]$
0	-	-	0	0
1	0,7675	0,0980	0,31	0,07
3	0,9370	0,2110	0,66	0,80
5	1,1325	0,3885	1,22	1,21
8	1,4847	0,5336	1,68	1,68
10	1,7662	0,6079	1,91	1,91
15	2,6789	0,7415	2,33	2,33
20	3,9932	0,8266	2,60	2,59
30	8,6098	0,9195	2,89	2,89
40	18,1892	0,9612	3,02	3,01
50	38,0518	0,9818	3,08	3,05

W tabeli 53 i 54 zestawione są dane dotyczące ciepła dimeryzacji dwuazoaminobenzenu i stałej równowagi w dwusiarczku węgla.

Tabela 53

Entalpia dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w dwusiarczku węgla

Nr pomiaru	m[g]	$\Delta t/^{\circ}\text{C}$	$K \left[\frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C}} \right]$	q[cal]	$-\Delta H \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}} \right]$
10	0,57194	0,0218	116,17	2,53	3,09
11	0,50927	0,0195	116,17	2,27	3,13
12	0,41520	0,0157	116,17	1,82	3,12

Tabela 54

Stała równowagi dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w dwusiarczku węgla

Nr pomiaru	$C \left[\frac{\text{mol mon}}{1} \right]$	\mathcal{L}_{sr}	$K_d \left[\frac{1}{\text{mol mon}} \right]$
10	0,0108	0,565	138
11	0,0097	0,560	149
12	0,0079	0,555	177

Pomiar 13 - dimeryzacja dwuazoaminobenzenu w alkoholu metylowym.

Tabela 55

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji g/t/

$$\beta = 0,011948 \text{ min}^{-1}$$

t/min/	- f/t/ [cm/	- $\beta \int f/t/dt$ [cm/	- g/t/ [cm/
1	6,85	-	6,85
3	5,81	0,15	5,96
5	5,27	0,28	5,55
8	4,66	0,46	5,12
10	4,31	0,57	4,88
15	3,67	0,80	4,47
20	3,20	1,01	4,21
25	2,84	1,19	4,03
30	2,58	1,35	3,93
35	2,35	1,50	3,85
40	2,16	1,63	3,79
50	1,86	1,87	3,73
60	1,62	2,08	3,70
70	1,44	2,26	3,70
80	1,26	2,43	3,69
100	0,99	2,69	3,68
120	0,78	2,91	3,69
140	0,62	3,07	3,69

Wartość asymptoty do której zdąża krzywa g/t/ wynosi

- 3,67 cm. galw.

Tabela 56

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,0729 \text{ min}^{-1}$$

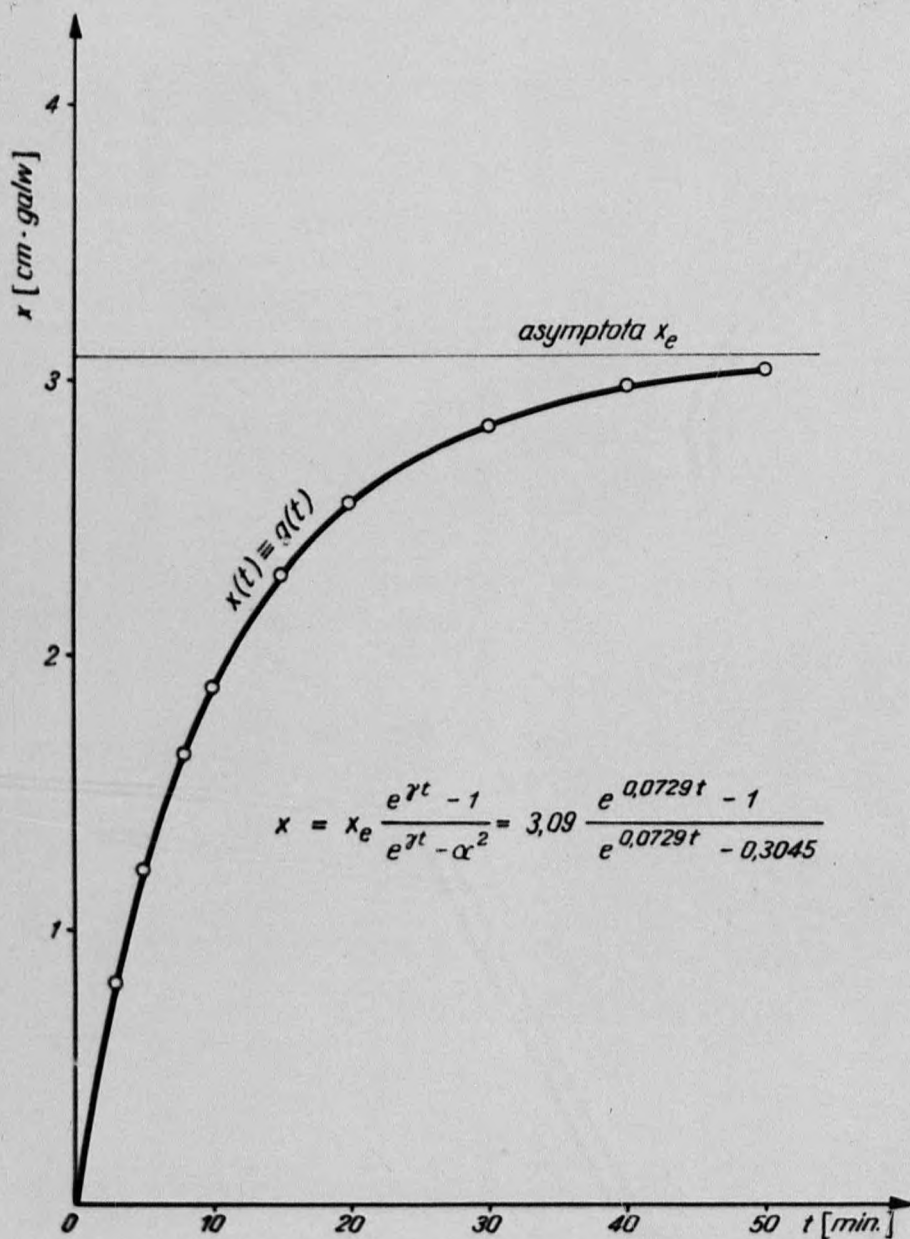
$t[\text{min}]$	γt	$y[\text{cm}]$	$e^{\gamma t}$	$t_1[\text{min}]$	$t_2[\text{min}]$	α^2	$y_0[\text{cm}]$
1	0,0729	3,18	1,0751	3	8	0,2976	
3	0,2188	2,29	1,2446	3	10	0,3148	3,10
5	0,3647	1,88	1,4401	3	15	0,3087	3,07
8	0,5835	1,45	1,7923	5	10	0,2985	3,10
10	0,7294	1,21	2,0738	5	15	0,2963	3,08
15	1,0941	0,80	2,9865	8	15	0,3231	3,08
20	1,4588	0,54	4,3008	10	15	0,2927	
25	1,8235	0,36	6,1935				
30	2,1882	0,26	8,9174				
35	2,5529	0,18	12,8443			$\alpha_{sr}^2 = 0,3045$	$y_{sr} = 3,09$
40	2,9176	0,12	18,4968				
50	3,6470	0,06	38,3594				

Rysunek 13 i tabela 57 przedstawiają przebieg krzywej teoretycznej x/t_{obl} obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji x/t_{eks}

Tabela 57

Porównanie wartości funkcji x/t_{obl} i x/t_{eks}

$t[\text{min}]$	$e^{\gamma t} - \alpha^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \alpha^2}$	$x_{obl} [\text{cm}]$	$x_{eks} [\text{cm}]$
0	-	-	0	0
3	0,9401	0,2601	0,80	0,80
5	1,1356	0,3875	1,20	1,21
8	1,4878	0,5325	1,65	1,64
10	1,7693	0,6069	1,88	1,88
15	2,6820	0,7406	2,29	2,29
20	3,9963	0,8259	2,55	2,55
30	8,6129	0,9192	2,84	2,83
40	18,1923	0,9617	2,97	2,97
50	38,0549	0,9817	3,03	3,03



Rys. 13. Krzywa dimeryzacji dwuazobenzenu w alkoholu metylowym.

Pomiar 14 - dimeryzacja dwuazobenzenu w alkoholu metylowym.

Tabela 58

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji g/t/

$$\beta = 0,1155 \text{ min}^{-1}$$

t/min/	- f/t/ [cm/	- $\beta \int f/t/dt$ [cm/	- g/t/ [cm/
1	5,47	-	5,47
3	5,19	0,12	5,31
5	4,84	0,24	5,08
8	4,43	0,40	4,83
10	4,18	0,50	4,68
15	3,68	0,72	4,40
20	3,30	0,93	4,23
25	3,00	1,11	4,11
30	2,74	1,27	4,01
40	2,35	1,56	3,91
50	2,00	1,81	3,81
60	1,76	2,03	3,79
70	1,56	2,22	3,78
80	1,35	2,39	3,74
100	1,08	2,67	3,75
120	0,83	2,90	3,73
140	0,67	3,07	3,74
160	0,53	3,21	3,74
180	0,42	3,32	3,74

Wartość asymptoty krzywej g/t/ wynosi - 3,74 cm. galw.

Tabela 59

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,060 \text{ min}^{-1}$$

t/min	γt	y/cm	$e^{\gamma t}$	t_1/min	t_2/min	α^2	y_0/cm
1	0,060	1,73	1,0618	3	8	0,2416	
3	0,181	1,57	1,1984	3	10	0,2619	1,99
5	0,301	1,34	1,3513	3	15	0,2758	1,97
8	0,482	1,09	1,6193	5	10	0,2375	2,00
10	0,602	0,94	1,8258	5	15	0,2661	1,99
15	0,904	0,66	2,4695	5	20	0,2070	1,97
20	1,205	0,49	3,3368	8	15	0,3139	2,03
25	1,506	0,37	4,5087	8	20	0,2166	
30	1,808	0,27	6,0982	10	15	0,3071	
40	2,410	0,17	1,1340				
50	3,013	0,07	0,3480				
$\alpha^2_{\text{sr}} = 0,2586$							$y_0^{\text{sr}} = 1,99$

Tabela 60 przedstawia przebieg krzywej teoretycznej x/t_{obl} obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji x/t_{eks}

Tabela 60

Porównanie wartości funkcji x/t_{obl} i x/t_{eks}

t/min	$e^{\gamma t} - \alpha^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \alpha^2}$	x_{obl}/cm	x_{eks}/cm
0	-	-	0	0
1	0,8032	0,0769	0,15	0,26
3	0,9398	0,2111	0,42	0,42
5	1,0927	0,3214	0,64	0,65
8	1,3607	0,1155	0,91	0,90
10	1,5672	0,5269	1,05	1,05
15	2,2109	0,6640	1,32	1,33
20	3,0782	0,7591	1,51	1,50
30	5,8396	0,8730	1,74	1,72
40	10,8754	0,9318	1,85	1,82
50	20,0896	0,9630	1,92	1,92

Pomiar 15 - dimeryzacja dwuazoaminobenzenu w alkoholu metylowym.

Tabela 61

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji g/t/

$$\beta = 0,01155 \text{ min}^{-1}$$

t/min	$- f/t/ \text{ [cm]}$	$-\beta \int f/t/dt \text{ [cm]}$	$- g/t/ \text{ [cm]}$
1	6,08	-	6,08
3	5,82	0,14	5,96
5	5,47	0,27	5,74
8	5,02	0,45	5,47
10	4,78	0,56	5,34
15	4,26	0,82	5,08
20	3,85	1,06	4,91
25	3,50	1,27	4,77
30	3,24	1,46	4,70
35	3,00	1,64	4,64
40	2,78	1,81	4,59
50	2,42	2,11	4,53
60	2,10	2,37	4,47
80	1,66	2,81	4,47
100	1,30	3,15	4,45
120	1,03	3,42	4,45
140	0,82	3,63	4,45
160	0,65	3,80	4,45
180	0,51	3,93	4,44

Wartość asymptoty do której zdąża krzywa g/t/ wynosi

- 4,44 cm. galw.

Tabela 62

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,0603 \text{ min}^{-1}$$

t/min	γt	y/cm	$e^{\gamma t}$	t_1/min	t_2/min	α^2	y_0/cm
1	0,0603	1,63	1,0622	3	10	0,2951	
3	0,1808	1,51	1,1982	3	15	0,2886	1,92
5	0,3013	1,29	1,3516	3	20	0,2317	1,91
8	0,4821	1,02	1,6195	5	10	0,2925	1,88
10	0,6026	0,89	1,8269	5	15	0,2848	1,89
15	0,9039	0,63	2,4692	5	20	0,2134	1,89
20	1,2052	0,47	3,3374				1,97
25	1,5065	0,32	4,5109				
30	1,8078	0,25	6,0970				
40	2,4104	0,14	11,1344			$\alpha_{sr}^2 = 0,2677$	$y_0^{sr} = 1,91$
50	3,0130	0,08	20,2880				

Tabela 63 przedstawia przebieg krzywej teoretycznej x/t_{obl} obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji x/t_{eks} .

Tabela 63

Porównanie wartości funkcji x/t_{obl} i x/t_{eks}

t/min	$e^{\gamma t} - \alpha^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \alpha^2}$	$x_{obl} [\text{cm}]$	$x_{eks} [\text{cm}]$
0	-	-	0	0
1	0,7945	0,0782	0,15	0,28
3	0,9305	0,2129	0,41	0,40
5	1,0839	0,3243	0,62	0,62
8	1,3518	0,4582	0,88	0,89
10	1,5592	0,5303	1,01	1,02
15	2,2015	0,6673	1,27	1,28
20	3,0697	0,7614	1,45	1,44
30	5,8293	0,8743	1,67	1,66
40	10,8667	0,9326	1,78	1,77
50	20,0203	0,9634	1,84	1,83

W tabeli 64 i 65 zestawiono dane dotyczące ciepła dimeryzacji dwuazobenzenu i stałej równowagi w alkoholu metylowym.

Tabela 64

Entalpia dimeryzacji dwuazobenzenu w alkoholu metylowym.

Nr pomiaru	m[g]	$\Delta t/^{\circ}\text{C}$	$K \left[\frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C}} \right]$	q/cal	$-\Delta H \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}} \right]$
13	0,72792	0,0155	163,98	2,54	2,50
14	0,50112	0,010	163,98	1,64	2,54
15	0,48918	0,0096	163,98	1,57	2,46

Tabela 65

Stała równowagi dimeryzacji dwuazobenzenu w alkoholu metylowym

Nr pomiaru	$C \left[\frac{\text{mol mon}}{1} \right]$	Δ_{sr}	$K_d \left[\frac{1}{\text{mol mon}} \right]$
13	0,0138	0,552	100
14	0,0095	0,509	111
15	0,0093	0,517	119

Pomiar 16 - dimeryzacja dwuazobenzenu w alkoholu etylowym

Tabela 66

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji g/t/

$$\beta = 0,0126 \text{ min}^{-1}$$

$t[\text{min}]$	$- f/t/ [\text{cm}]$	$-\beta \int f/t/dt [\text{cm}]$	$- g/t/ [\text{cm}]$
2	7,50	-	7,50
3	7,21	0,09	7,30
5	6,76	0,27	7,03
8	6,21	0,51	6,72
10	5,90	0,67	6,57
15	5,27	1,02	6,29
20	4,78	1,33	6,11
25	4,36	1,62	5,98
30	4,01	1,88	5,89
35	3,72	2,13	5,85
40	3,45	2,35	5,80
50	3,00	2,76	5,76
60	2,62	3,11	5,73
70	2,30	3,43	5,73
80	2,02	3,69	5,71
100	1,56	4,15	5,71
120	1,21	4,50	5,71
140	0,94	4,77	5,71
160	0,73	4,98	5,71
180	0,57	5,14	5,71

Wartość asymptoty krzywej g/t/ wynosi - 5,71 cm.galwa

Tabela 67

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,0770 \text{ min}^{-1}$$

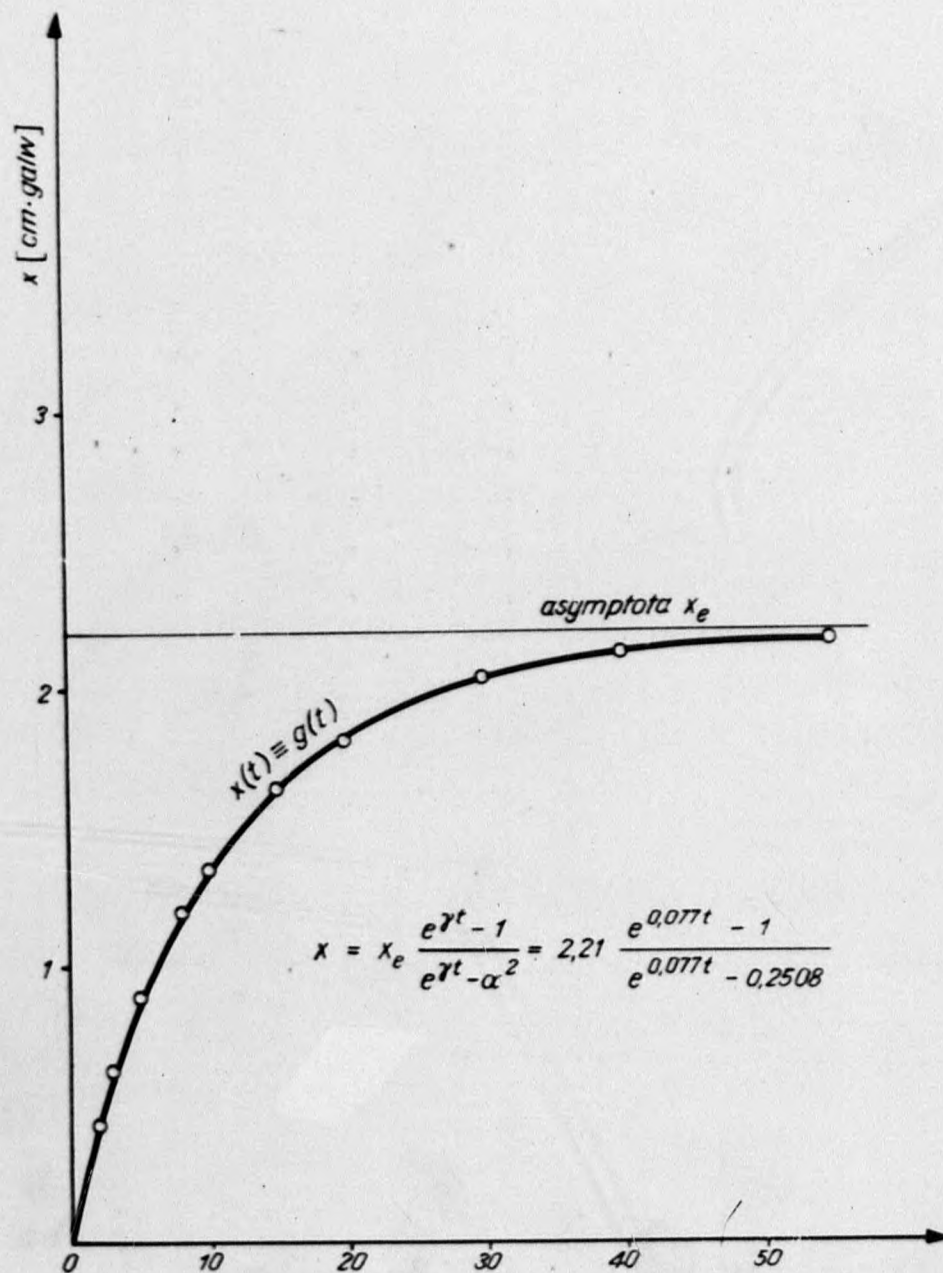
t/min	γt	y/cm	$e^{\gamma t}$	t_1/min	t_2/min	α^2	y_0/cm
2	0,1540	1,79	1,1665	2	5	0,3191	2,19
3	0,2310	1,59	1,2599	2	8	0,2820	2,14
5	0,3850	1,32	1,4697	2	10	0,2473	2,15
8	0,6160	1,01	1,8515	2	15	0,2066	2,16
10	0,7700	0,86	2,1598	3	8	0,2241	2,19
15	1,1550	0,58	3,1741	5	8	0,2258	2,26
20	1,5400	0,40	4,6646				2,36
25	1,9250	0,27	6,8553				
30	2,3100	0,18	10,0740				
40	3,0800	0,09	21,7580			$\alpha_{sr}^2 = 0,2508$	$y_{0sr} = 2,21$
50	3,8500	0,05	46,9930				

Rysunek 14 i tabela 68 przedstawiają przebieg krzywej teoretycznej x/t_{obl} obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji x/t_{eks}

Tabela 68

Porównanie wartości funkcji x/t_{obl} i x/t_{eks}

t/min	$e^{\gamma t} - \alpha^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \alpha^2}$	$x_{obl} [\text{cm}]$	$x_{eks} [\text{cm}]$
0	-	-	0	0
2	0,9157	0,1818	0,40	0,42
3	1,0091	0,2575	0,57	0,62
5	1,2189	0,3853	0,85	0,89
8	1,6007	0,5319	1,18	1,20
10	1,9090	0,6075	1,34	1,35
15	2,9233	0,7437	1,64	1,63
20	4,4138	0,8302	1,83	1,81
30	9,8232	0,9237	2,04	2,03
40	21,5072	0,9651	2,13	2,12
50	46,7422	0,9839	2,17	2,16



Rys. 14. Krzywa dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w alkoholu etylowym.

Pomiar 17 - dimeryzacja dwuazobenzenu w alkoholu etylowym

Tabela 69

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji g/t

$$\beta = 0,0126 \text{ min}^{-1}$$

t/min	$- f/t/ \text{ [cm]}$	$-\beta \int f/t/dt \text{ [cm]}$	$- g/t/ \text{ [cm]}$
2	6,90	-	6,90
3	6,65	0,09	6,74
5	6,25	0,25	6,50
8	5,75	0,47	6,22
10	5,48	0,62	6,10
15	4,90	0,94	5,84
20	4,42	1,24	5,66
25	4,02	1,51	5,53
30	3,70	1,75	5,45
35	3,43	1,97	5,40
40	3,21	2,18	5,36
50	2,76	2,56	5,32
60	2,40	2,88	5,28
70	2,12	3,17	5,29
80	1,87	3,42	5,29
100	1,45	3,84	5,29
120	1,13	4,16	5,29
140	0,87	4,41	5,28

Wartość asymptoty do której zdejża krzywa g/t wynosi - 5,26 cm. galw.

Tabela 70

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,0693 \text{ min}^{-1}$$

$t/\text{min}/$	γt	$y/\text{cm}/$	$e^{\gamma t}$	$t_1/\text{min}/$	$t_2/\text{min}/$	\mathcal{L}^2	$y_0/\text{cm}/$
2	0,1386	1,64	1,1487	2	10	0,2500	1,95
3	0,2079	1,48	1,2311	2	15	0,2264	1,92
5	0,3465	1,24	1,4141	2	20	0,2258	1,90
8	0,5544	0,96	1,7409	3	10	0,2188	1,87
10	0,6930	0,84	1,9997	3	15	0,2000	1,92
15	1,0395	0,58	2,8278	3	20	0,2037	1,94
20	1,3860	0,40	3,9988				1,94
25	1,7325	0,27	5,6548				
30	2,0790	0,19	7,9965				
40	2,7720	0,13	15,9906			$\mathcal{L}_{sr}^2 = 0,2208$	$y_{sr} = 1,92$
50	3,4650	0,06	31,9765				

Tabela 71 przedstawia przebieg krzywej teoretycznej $x/t/\text{obl}$ obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji $x/t/\text{eks}$

Tabela 71

Porównanie wartości funkcji $x/t/\text{obl}$ i $x/t/\text{eks}$

$t/\text{min}/$	$e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \mathcal{L}^2}$	$x_{obl} / \text{cm}/$	$x_{eks} / \text{cm}/$
0	-	-	0	0
2	0,9279	0,1602	0,31	0,28
3	1,0103	0,2287	0,44	0,44
5	1,1933	0,3470	0,67	0,68
8	1,5201	0,4873	0,94	0,96
10	1,7789	0,5619	1,08	1,08
15	2,6070	0,7011	1,35	1,34
20	3,7780	0,7937	1,52	1,52
30	7,7757	0,8997	1,73	1,73
40	15,7698	0,9505	1,82	1,79
50	13,7557	0,9754	1,87	1,86

Pomiar 18 - dimeryzacja dwuazobenzenu w alkoholu etylowym

Tabela 72

Dane doświadczalne i obliczone na ich podstawie wartości funkcji $g/t/$

$$\beta = 0,0126 \text{ min}^{-1}$$

$t/\text{min}/$	$- f/t/ \text{ [cm]}/$	$-\beta \int f/t/dt \text{ [cm]}/$	$- g/t/ \text{ [cm]}/$
1	7,21	-	7,21
2	6,90	0,09	6,99
3	6,80	0,17	6,97
5	6,37	0,34	6,71
8	5,89	0,57	6,46
10	5,60	0,72	6,32
15	5,01	1,05	6,06
20	4,58	1,35	5,93
25	4,20	1,63	5,83
30	3,90	1,88	5,78
35	3,62	2,12	5,74
40	3,38	2,34	5,72
50	2,95	2,74	5,69
60	2,58	3,09	5,67
70	2,28	3,98	5,67
80	2,00	3,67	5,67
100	1,54	4,11	5,65
120	1,21	4,46	5,67
140	0,94	4,73	5,67
160	0,73	4,94	5,67
180	0,57	5,10	5,67

Wartość asymptoty krzywej $g/t/$ wynosi - 5,68 cm. galw.

Tabela 73

Stopień dimeryzacji i przyrost temperatury y_0

$$\gamma = 0,0866 \text{ min}^{-1}$$

$t[\text{min}]$	γt	$y[\text{cm}]$	$e^{\gamma t}$	$t_1[\text{min}]$	$t_2[\text{min}]$	α^2	$y_0[\text{cm}]$
1	0,0866	1,53	1,0905	2	15	0,1827	1,71
2	0,1733	1,31	1,1892	3	10	0,2308	
3	0,2599	1,29	1,2968	3	20	0,2500	1,78
5	0,4331	1,03	1,5420	5	10	0,1795	1,74
8	0,6930	0,78	1,9997	5	20	0,2308	1,77
10	0,8662	0,64	2,3779				1,76
15	1,2994	0,38	3,6689				1,67
20	1,7325	0,25	5,6548				1,73
25	2,1656	0,15	8,7198				
30	2,5987	0,10	13,4463				
40	3,4650	0,04	31,9765			$\alpha_{sr}^2 = 0,2147$	$y_{j_0}^{sr} = 1,74$
50	4,3312	0,01	76,0355				

Tabela 74 przedstawia przebieg krzywej teoretycznej x/t_{obl} obliczony z równania kinetycznego /11/ oraz krzywą eksperymentalną wyrażoną w postaci funkcji x/t_{eks} .

Tabela 74

Porównanie wartości funkcji x/t_{obl} i x/t_{eks}

$t[\text{min}]$	$e^{\gamma t} - \alpha^2$	$\frac{e^{\gamma t} - 1}{e^{\gamma t} - \alpha^2}$	$x_{obl} [\text{cm}]$	$x_{eks} [\text{cm}]$
0	-	-	0	0
1	0,8758	0,1032	0,18	0,21
3	1,0821	0,2742	0,48	0,45
5	1,3273	0,4083	0,71	0,71
8	1,7850	0,5600	0,97	0,96
10	2,1632	0,6369	1,11	1,10
15	3,4542	0,7726	1,34	1,36
20	5,4401	0,8556	1,49	1,49
30	12,6610	0,9830	1,71	1,64
40	31,1912	0,9931	1,73	1,70

W tabeli 75 i 76 zestawiono dane dotyczące ciepła dimeryzacji dwuazoaminobenzenu i stałej równowagi w alkoholu etylowym.

Tabela 75

Entalpia dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w alkoholu etylowym

Nr pomiaru	m/g	t/°C	K $\left[\frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}} \right]$	q/cal	$-\Delta H \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}} \right]$
16	0,55385	0,0111	159,45	1,77	2,52
17	0,51903	0,0096	159,45	1,53	2,48
18	0,46958	0,0087	159,45	1,39	2,52

Tabela 76

Stała równowagi dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w alkoholu etylowym.

Nr pomiaru	C $\left[\frac{\text{mol mon.}}{1} \right]$	α_{sr}	$K_d \left[\frac{1}{\text{mol mon}} \right]$
16	0,0105	0,501	96
17	0,0098	0,470	85
18	0,0089	0,463	90

9. Omówienie wyników pracy

Podane poniżej w tabeli wartości entalpii określają efekt cieplny jaki towarzyszy procesowi dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w rozpuszczalnikach organicznych.

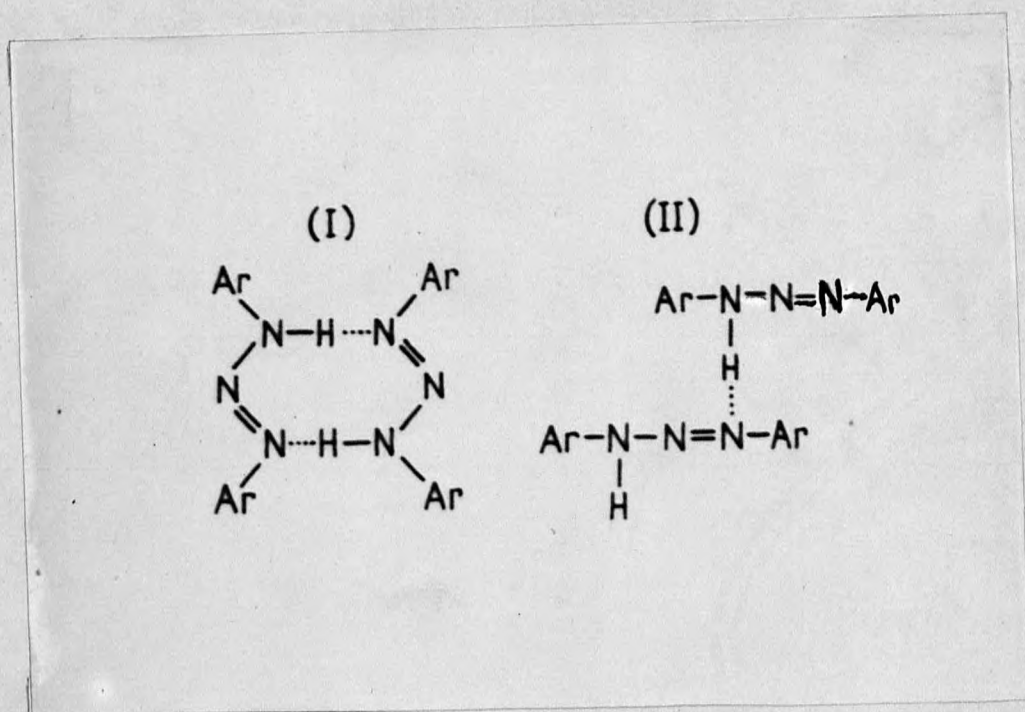
Tabela 77

Entalpia i stała równowagi dimeryzacji dwuazoaminobenzenu.

Rozpuszczalnik	$-\Delta H \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}} \right]$	$K_d \left[\frac{1}{\text{mol mon.}} \right]$
n-heksan		
C_6H_{14}	3,4	252
toluen		
$C_6H_5CH_3$	3,2	191
benzen		
C_6H_6	3,2	187
dwusiarczek węgla		
CS_2	3,1	155
alkohol metylowy		
CH_3OH	2,5	110
alkohol etylowy		
C_2H_5OH	2,5	90

Obliczenie entalpii wiązania wodorowego z oznaczonego ciepła dimeryzacji wymaga znajomości struktury dimeru.

Uwzględniając budowę cząsteczki dwuazoaminobenzenu można założyć dwie struktury dimeru tego związku: cykliczną strukturę I, albo otwartą strukturę II.



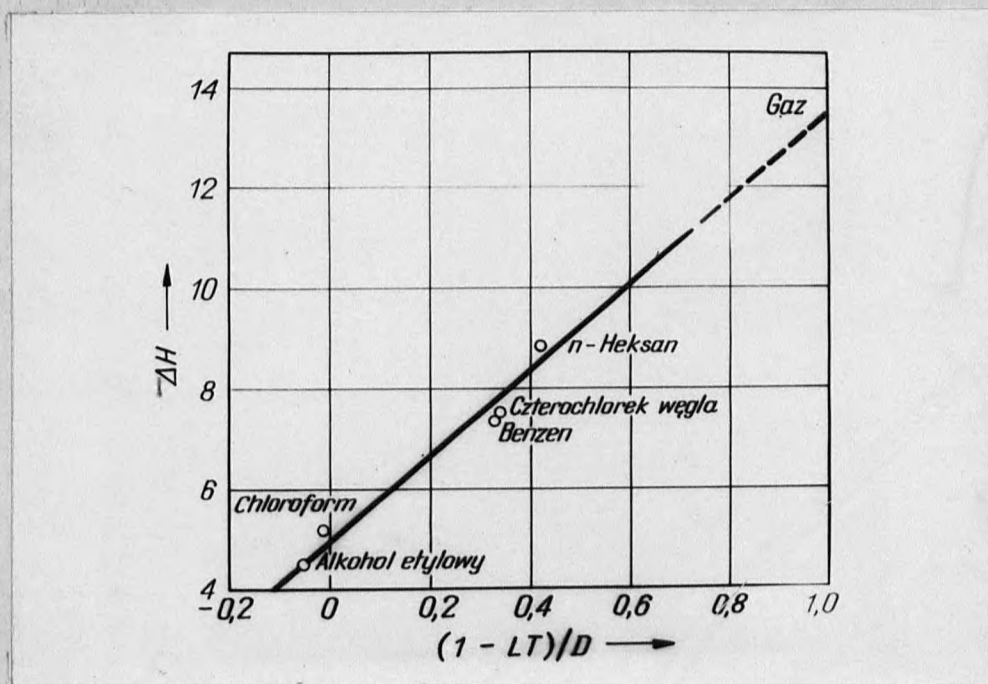
Ar - oznacza rodnik fenylowy.

Struktura I warunkuje istnienie dwóch wiązań wodorowych, z czego wynika, że entalpia liczona na mol wiązania wodorowego typu $-N-H...N-$ jest dwukrotnie mniejsza od wartości entalpii dimeryzacji. W przypadku struktury II, gdy powstanie dimeru związane jest z wytworzeniem się jednego tylko wiązania wodorowego, wartość entalpii dimeryzacji równa jest entalpii wiązania wodorowego.

Oznaczone przeze mnie wielkości nie pozwalają niestety wnioskować o strukturze dimeru. Wartości entalpii wiązania wodorowego typu $N-H...N$ podawane w literaturze wynoszą od 1-6 kcal zależnie od substancji asocjującej i rozpuszczalnika. W świetle tych danych można równie dobrze przypuszczać, że wyznaczone przeze mnie ciepło dimeryzacji dwuazaminobenzenu związane jest z powstaniem jednego, jak i dwóch moli wiązań wodorowych. Wobec tego przyjąłem na podstawie pracy L.K. Dyalla [24], który przeprowadził spektroskopowe badania nad dwuazamino -

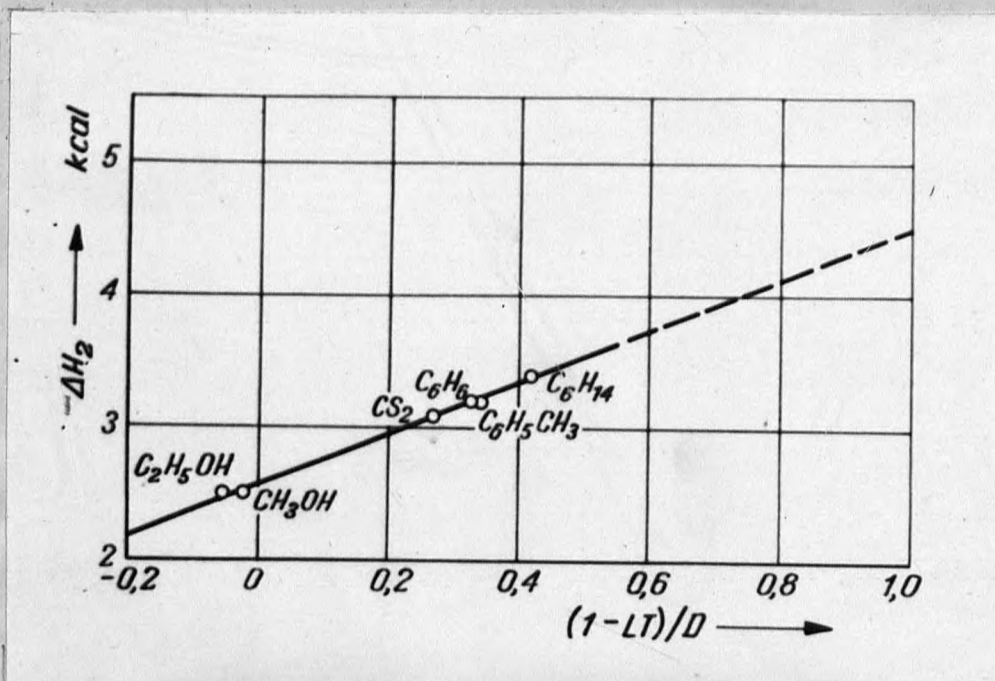
benzenem w widmie podczerwieni, że tworzy on w roztworach niewodnych dimery o strukturze zamkniętej I.

Jak widać z tabeli 77 wartość entalpii dimeryzacji zmienia się w zależności od rodzaju użytego rozpuszczalnika. Idąc od n-heksanu do etanolu obserwujemy wyraźną tendencję w kierunku ciągłego nieznaczego zmniejszania się wartości entalpii. Nasuwa się zatem wniosek, że entalpia dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w badanych roztworach jest w jakiś sposób zależna od charakteru rozpuszczalnika. Zagadnienie wpływu rozpuszczalnika na wartość entalpii dimeryzacji było już omówione w pierwszej części pracy. Tutaj zostanie tylko przeprowadzone porównanie wyników Moelwyn-Hughes'a [37] uzyskanych dla kwasu octowego oraz wyników M. Łaźniewskiego i T. Jankowskiego otrzymanych dla kaprolaktamu z rezultatami otrzymanymi dla dwuazoaminobenzenu. Moelwyn-Hughes [37] wykazał że entalpia dimeryzacji w roztworze jest funkcją własności dielektrycznych rozpuszczalnika. Na przykładzie kwasu octowego uzyskał zadawalającą zgodność danych eksperymentalnych z teorią. Rysunek 3 na stronie 15, podany na podstawie pracy Moelwyn-Hughes'a przedstawia zależność entalpii dimeryzacji kwasu octowego $-\Delta H$ od funkcji $1-LT/D$, określającej własności dielektryczne rozpuszczalnika. Rzędne punktów na wykresie odpowiadają wartościom entalpii uzyskanym na drodze eksperymentalnej przez różnych autorów. Prosta natomiast została obliczona na podstawie wyprowadzonego przez Moelwyn-Hughes'a równania /str. 14/. Prostoliniowa zależność entalpii dimeryzacji kaprolaktamu od własności dielektrycznych rozpuszczalnika jaką uzyskali w swojej pracy M. Łaźniewski i T. Jankowski przedstawiona jest na rysunku 15.



Rys. 15. Zależność entalpii dimeryzacji kaprolaktamu od własności dielektrycznych rozpuszczalnika [43].

Analogiczną zależność wykreśloną dla dwuazoaminobenzenu ilustruje rysunek 16. Wartości funkcji $1-LT/D$ określające własności dielektryczne badanych rozpuszczalników cytowane przez Moelwyn-Hughes'a znajdują się w tabeli 78.



Rys. 16. Zależność entalpii dimeryzacji dwuazoaminobenzenu od wartości funkcji $1-LT/D$.

Tabela 78

Własności dielektryczne stosowanych rozpuszczalników [37]

Rozpuszczalnik	1 - LT	D_0	$D_{298,16^\circ}$	1 - LT/ $D_{298,16^\circ}$
C_6H_{14}	+ 0,788	2,33	1,885	+ 0,4180
$C_6H_5CH_3$	+ 0,799	2,86	2,340	+ 0,3414
C_6H_6	+ 0,739	2,95	2,272	+ 0,3252
CS_2	-	-	-	+ 0,2678 ^x
CH_3OH	- 0,607	157,6	31,6	- 0,0192
C_2H_5OH	- 0,795	146	14,3	- 0,0555

Przedstawione na wykresach zależności zdają się wskazywać, że równanie Moelwyn-Hughes'a stosuje się nie tylko w przypadku kwasu octowego i kaprolaktamu, ale również i w przypadku dwuazobenzenu. Jeżeli prostą daną na rys. 16 przedłużymy do przecięcia się z osią rzędnych w punkcie odpowiadającym wartości funkcji $1-LT/D=1$ to otrzymamy w tym punkcie wartość entalpii dimeryzacji dwuazobenzenu dla stanu gazowego $-\Delta H=4,5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}}$. W przeliczeniu na jeden mol wiązania wodorowego typu-N-H...N- otrzymamy wartość 2,25 kcal.

Stałe równowagi dimeryzacji dwuazobenzenu zawarte w tabeli 77 znacznie odbiegają od wartości podanych w dwóch innych pracach [23] [24]. Według L.K. Dyall'a [24] stała równowagi dimeryzacji dwuazobenzenu w roztworze czterochloroetyleny, oznaczona w wyniku pomiarów spektroskopowych w widmie

x

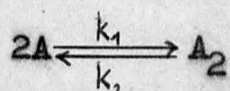
Wartość odczytana z wykresu 3.

podczerwieni, dla stężeń nie mniejszych niż 0,08 mol/l wynosi $1,2 \pm 0,2$ l/mol. N.E. White i M. Kilpatrick [23] na podstawie pomiarów krioskopowych podają, że w benzenie wartość jej wynosi 0,53 kg/mol. Należy zaznaczyć, że tak znaczne różnice między stałymi równowagi przedstawionymi w niniejszej pracy, a przytoczonymi powyżej, nie stanowią wyjątku. W literaturze spotyka się często duże rozbieżności w wartościach stałych równowagi podawanych przez różnych autorów, zależnie od stosowanej metody badań, co ilustruje tabela 2 /str. 10/.

L.K. Dyall oblicza stałe równowagi dimeryzacji dla stężeń nie mniejszych niż 0,08 mol/l, ponieważ - jak podaje - w mniejszych stężeniach zmiany ekstynkcji mieszczą się w granicach błędu eksperymentalnego. Jednak w roztworach o większym stężeniu istnieje możliwość powstawania większych asocjatów niż dimery. W związku z tym wydaje się, że badania nad procesem dimeryzacji należy prowadzić w roztworach bardziej rozcieńczonych. Zastosowana przeze mnie metoda mikrokalorymetrii dynamicznej pozwala jeszcze badać proces dimeryzacji w roztworach o stężeniu 0,005 mol/l. Daje ona również możliwość prześledzenia badanego procesu w sposób ciągły. Można więc przypuszczać, że przedstawione w tabeli 77 stałe równowagi procesu dimeryzacji są dość pewne. Jedynie w roztworach alkoholi mogą one być obarczone stosunkowo większym błędem, ze względu na znaczny rozrzut wartości stopnia dimeryzacji.

10. Streszczenie

1. Stosując metodę mikrokalorymetrii dynamicznej, wyznaczono kinetykę dimeryzacji dwuazobenzenu w roztworach niewodnych w zakresie stężeń od 0,005 mol/l do 0,012 mol/l. Przyjęto, że proces ten odpowiada kinetyce reakcji przeciwnych pierwszego i drugiego rzędu, przebiegających według schematu:



2. Oznaczono stałe równowagi dimeryzacji dwuazobenzenu w roztworach n-heksanu, toluenu, benzenu, dwusiarczku węgla, alkoholu metylowego i etylowego, uzyskując następujące wyniki:

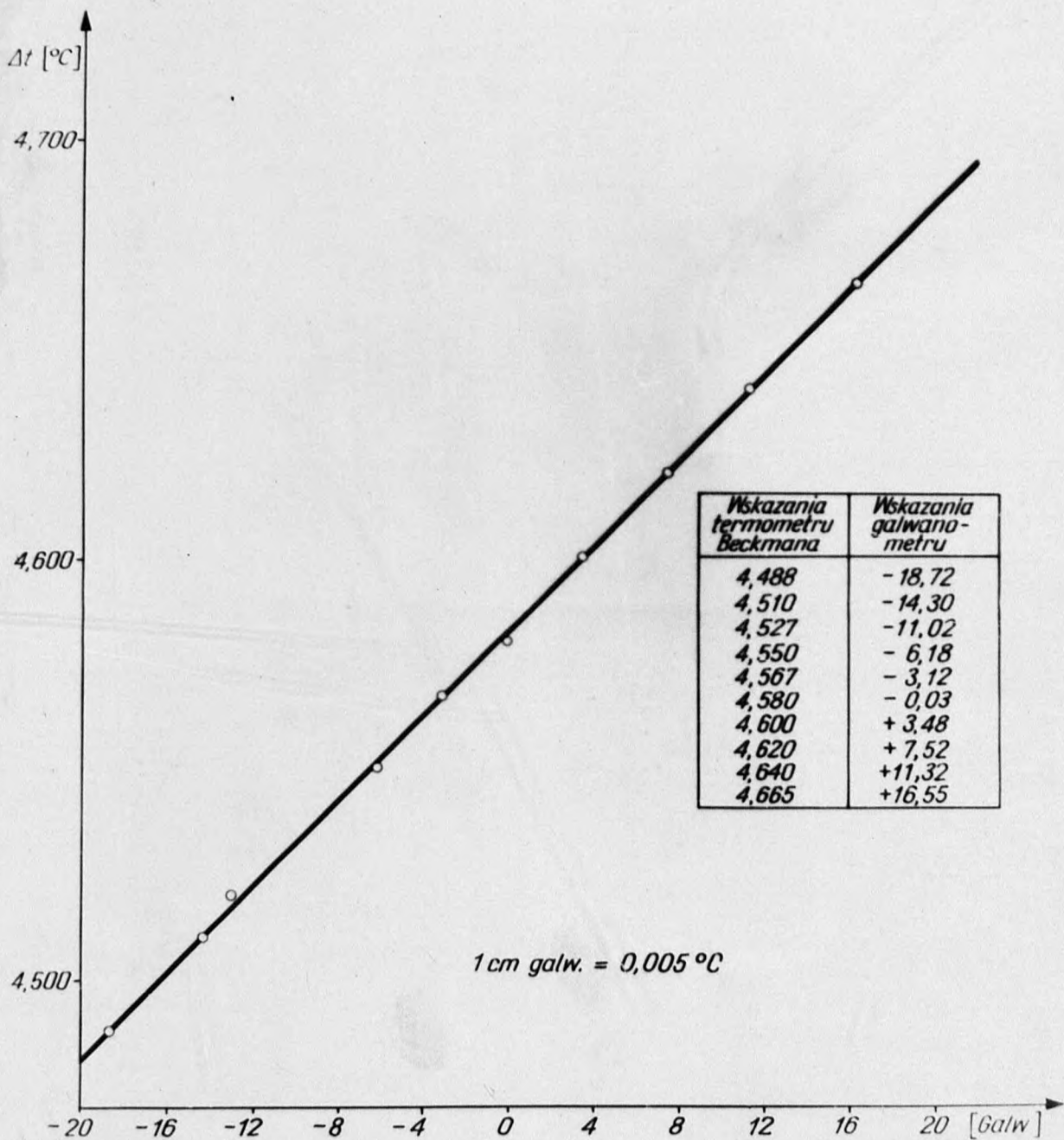
Rozpuszczalnik	K_d 25°C
C_6H_{14}	252
$C_6H_5CH_3$	191
C_6H_6	187
CS_2	155
CH_3OH	110
C_2H_5OH	90

Stałe równowagi w roztworach alkoholi mogą być obarczone większym błędem niż w pozostałych rozpuszczalnikach, ponieważ zostały obliczone przy znacznym rozrzucie stopnia dimeryzacji.

3. Określono entalpię dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w badanych rozpuszczalnikach, której wartości podane poniżej:

Rozpuszczalnik	$-\Delta H \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}} \right]$
C_6H_{14}	3,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	3,2
C_6H_6	3,2
CS_2	3,1
CH_3OH	2,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2,5

4. Wykazano, że entalpia dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w badanych rozpuszczalnikach, podobnie jak w przypadku kwasu octowego i kaprolaktamu spełnia równanie Moelwyn-Hughes'a. Korzystając z prostoliniowej zależności entalpii dimeryzacji od funkcji $1-LT/D$ podanej przez Moelwyn-Hughes'a, wyekstrapolowano wartość entalpii dimeryzacji do stanu gazowego. Otrzymana w ten sposób wartość entalpii dimeryzacji dwuazoaminobenzenu w stanie gazowym wynosi $4,5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol dim}}$, co w przeliczeniu na mol wiązania wodorowego typu $-N-H...N-$ daje wartość 2,25 kcal.



Rys. 17. Cechowanie termopar.

L I T E R A T U R A

1. P.H. Latimer, W.H. Rodebusch, J. Am. chem. Soc. 42, 1430/1920.
2. H. Hoyer, Z. Elektrochem. 49, 124/1943.
3. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, wyd. 4 t. III/2 Georg Thieme, Stuttgart /1955/.
4. W. Lüttke, R. Mecke, Z. Phys. Chemie 196, 56 /1950/.
5. R. Mecke, Z. Elektrochem. 52, 269 /1948/.
6. G. Briegleb, Z. Phys. Chemie /B/ 31, 58 /1935/
32, 305 /1936/.
7. E. Müller, Neuerte Anschauungen der Organischen. Chemie, przekład polski P.W.N. Warszawa /1960/.
8. L. Pauling, The Nature of Chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca /1960/.
9. C.A. Coulson, Valence, str. 298-307, Oxford University Press, London /1952/.
10. R.H. Gillette, A. Sherman, J. Am. chem. Soc. 58, 1135/1936/.
11. W. Gordy, E.C. Stanford, J. chem. Phys. 8, 170 /1940/;
9, 294 /1941/.
12. L. Kuhn, J. Am. chem. Soc. 74, 2492 /1952/.
13. W. Lüttke, R. Mecke, Z. Elektrochem. 53, 241 /1949/.
14. D. Szrigrorin, Doklady A.N. S.S.R.R. 108, 672 /1956/.

15. D. Szrigorin,
16. H. Dohse, H. Dunkel,
17. G. Allen, E.F. Caldin,
18. H. Dunken, G. Jäger,
19. F.T. Wall, P.E. Rouse,
20. G. Allen, E.F. Caldin,
21. H. Dunken, K. Palm,
22. L. Hunter,
23. N.E. White, M. Kilpatrick,
24. L.K. Dyall,
25. M.S. Coolidge,
26. Nernst, Wartenburg,
27. F.H. Mac. Dougall,
28. E.W. Johnson, L.K. Nash,
29. F.H. Mac. Dougall,
30. M. Taylor, J. Burton,
31. Lundin, Harris, i inni,
32. J.D. Lambert, E.D. Strong,
33. F. Gracco, P. Hugchens,
34. E.N. Lassettre,
R.G. Dickinson,
35. A. Hendrixon,
36. Abegg, Seitz,
37. E.A. Moelwyn-Hughes,
- Z. Fiz. Chemii 27, 554 /1953/.
- J chem. Soc. 2, 2409 /1930/.
- Trans. Faraday Soc. 49, 895 /1933/.
- Z. Chemie 3, 432 /1963/.
- J. Am. chem. Soc. 63, 3002 /1941/.
- Quart. Rev. Chem. Soc. 7, 255,
/1953/.
- Z. Chemie 1, 53 /1961/.
- J. chem. Soc. 320 /1937/.
- J. Phys. Chem. 59, 1044, /1955/.
- Austr. J. Chem. 13, 230 /1960/.
- J. Am. chem. Soc. 50, 2166 /1928/.
- Z. Elektrochem. 22, 37, /1916/.
- J. Am. chem. Soc. 58, 2585 /1936/.
- J. Am. chem. Soc. 72, 547 /1950/.
- J. Am. chem. Soc. 63, 3420 /1941/.
- J. Am. chem. Soc. 74, 4151 /1952/.
- J. Am. chem. Soc. 74, 743, 4654,
/1952/.
- Proc. Roy. Soc. A200, 566
/1950/.
- Bull. soc. chim. Belg. 69, 255
/1960/.
- J. Am. chem. Soc. 61, 54 /1939/.
- Z. anorg. chem. 13, 73 /1897/.
- Z. Phys. Chemie 29, 242, /1899/.
- Physical Chemistry, Pergamon
Press, London /1957/.

38. M. Bodger, J. Bauer,
J. chem. Phys. 5, 839 /1937/;
8, 288 /1949/.
39. M.M. Davies,
Trans. Farad. Soc. 36, 341 /1940/.
40. J. Lindberg,
Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math.
XX, 7, /1957/.
41. R. Herman,
R. Hofstadter,
J. chem. Phys. 6, 111 /1938/;
6, 802, /1938/; 7, 460, /1939/.
42. R. Herman,
J. chem. Phys. 8, 252, /1949/.
43. M. Łaźniewski,
T. Jankowski,
Praca w druku.
44. W. Świętosławski,
J. Salcewicz,
Rocz. chem. 14, 621 /1934/.
45. M. Łaźniewski,
I. Bull. Acad. Polon. Sci. serie
des sci. cim. geol. et geogr.
3, 157 /1959/; 3, 163 /1959/.
46. L. Gattermann,
H. Wieland,
Preparatyka chemiczna organiczna,
P.W.N. Warszawa /1952/.
47. F. Weigert,
Optische Methoden der Chemie,
Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft
/1927/.
48. H. Lund, J. Bjerrum,
Berichte A64, 210 /1931/.
49. W. Tomassi,
Termodynamika chemiczna II, 111,
P.W.N. Warszawa /1955/.

